



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

농학박사 학위논문

실크 피브로인을 템플릿으로 이용한
CuO 나노파티클의
합성 및 광분해 성능 평가

CuO Nanoparticle
Synthesized Using Silk Fibroin as a Template
for Photocatalytic Degradation

2018년 2월

서울대학교 대학원
바이오시스템·소재학부
바이오소재공학전공
김 종 욱

실크 피브로인을 템플릿으로 이용한
CuO 나노파티클의
합성 및 광분해 성능 평가

지도교수 박 영 환

이 논문을 농학박사 학위논문으로 제출함
2017년 11월

서울대학교 대학원
바이오시스템·소재학부
바이오소재공학전공
김 종 욱

김종욱의 박사 학위논문을 인준함
2018년 1월

위 원 장	<u>현 진 호</u>	(인)
부위원장	<u>박 영 환</u>	(인)
위 원	<u>이 기 훈</u>	(인)
위 원	<u>기 창 석</u>	(인)
위 원	<u>진 형 준</u>	(인)

초 록

실크 피브로인(silk fibroin, SF)을 템플릿으로 사용하여 CuO 나노구조 파티클을 제조하고 구조 특성, 결정구조 형성 메카니즘 및 광촉매로서의 성능을 살펴보았다. 아세트산 구리($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 도데실황산나트륨(Sodium dodecylsulfate, SDS), SF, 수산화나트륨 수용액이 포함된 전구체 용액을 제조하고 습식화학법을 통해 SF/CuO 나노파티클을 합성하였다.

전구체 용액에 첨가하는 SF 수용액의 양을 다양하게 하여 형태학적 구조 및 결정구조가 다른 나노파티클을 제조하였으며 SF 분자가 CuO 나노파티클의 형태 및 결정구조를 형성하는 과정에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. SDS의 첨가는 SF/CuO 나노파티클의 합성시간을 현저히 단축시킬 수 있었으며(18시간 이내의 반응시간), 전구체 용액에 SF 첨가량이 증가할수록 제조되는 나노파티클의 길이는 짧아지고 너비는 넓어지는 형태학적 구조 특징을 보였다. 또한 SF/CuO 나노파티클은 단사정계의 CuO 결정구조로 이루어져 있었으며 SF 함량이 많은 SF1.5 파티클의 경우 CuO 결정구조와 함께 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 결정구조가 공존하였다. 반응시간별 SF/CuO 나노파티클의 형태 및 구조 특성을 분석하여 SF 분자가 최종 형성되는 파티클의 형태학적 구조에 미치는 영향을 고찰하고 나노파티클 형성 메카니즘을 제시하였다. 전구체 용액 내에서 SF 분자는 반응 초기에는 큰 영향을 미치지 않고 알칼리 조건에 의해 형성되는 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 와의 상호작용을 통해 CuO 결정입자로의 전환을 느리게 하며 CuO 결정입자의 배향성 부착에 영향을 주는 메카니즘을 통해 형성되는 나노파티클의 형태학적 구조를 변화시키는

것으로 확인되었다.

유기염료인 콩고 레드와 메틸렌 블루를 이용하여 광분해능을 평가하여 SF를 포함한 나노파티클이 콩고 레드 128 mg/g, 메틸렌 블루 89 mg/g의 분해량을 보여 SF0의 분해량(콩고 레드 109, 메틸렌 블루 69 mg/g)과 비교하여 광분해능이 월등히 높은 것으로 나타났다. 이를 통해 SF의 첨가에 따른 제타 사이즈의 감소가 SF를 포함한 나노파티클의 광분해능을 높임을 확인하였다. 따라서 SF를 템플릿으로 이용하여 제조한 SF/CuO 나노파티클은 SF 분자가 CuO 결정입자들 간의 상호작용에 영향을 줌으로써 우수한 성능의 광촉매제로 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

주요어 : 실크 피브로인, 산화구리, 나노파티클, 습식화학적 방법, 광분해
학 번 : 2009-30976

목 차

초 록	i
목 차	iii
List of Tables	vii
List of Figures	x
1. 서 론	1
2. 문헌연구	6
2.1 구리산화물 나노파티클의 제조방법 및 형성원리 · 6	
2.1.1 수열합성법	6
2.1.2 습식화학법	9
2.1.3 파티클 형성원리	12
2.2 유기고분자를 이용한 금속산화물 제조	16
2.2.1 단백질을 이용한 금속산화물	16
2.2.1.1 실크 피브로인	18
2.2.1.2 실크 세리신	23
2.2.1.3 콜라겐	24
2.2.1.4 젤라틴	25
2.2.2 다당류를 이용한 금속산화물	26
2.2.2.1 셀룰로오스	27
2.2.2.2 알지네이트	29
2.2.2.3 키토산	30
2.2.2.4 기타 다당류	31
2.3 구리 기반의 나노입자 광촉매	34
2.3.1 광촉매 반응의 원리	34

2.3.2 구리산화물 광촉매의 염료 광분해	37
3. 재료 및 방법	42
3.1 재료	42
3.2 실험방법	43
3.2.1 실크 피브로인 수용액 제조	43
3.2.2 SF/CuO 나노파티클의 합성	43
3.2.3 SF/CuO 나노파티클의 구조 분석	46
3.2.3.1 주사전자현미경	46
3.2.3.2 X-선 회절	46
3.2.3.3 적외선분광분석	47
3.2.3.4 투과전자현미경	47
3.2.3.5 소각 X-선 산란분석	48
3.2.3.6 X-선 광전자 분광분석	48
3.2.4 SF/CuO 나노파티클의 성질 측정	49
3.2.4.1 열중량분석	49
3.2.4.2 밴드갭 에너지	49
3.2.4.3 표면전하 및 유체역학적 직경	50
3.2.5 SF/CuO 나노파티클의 광분해능 평가	50
3.2.5.1 흡착능 측정	52
3.2.5.2 광분해능 측정	52
3.2.5.3 흡착 및 광분해 거동 평가	53
4. 결과 및 고찰	55
4.1 SF/CuO 나노파티클의 제조	55
4.2 SF/CuO 나노파티클의 구조 및 성질	59
4.2.1 형태학적 구조 특성	59
4.2.1.1 SF 수용액의 양에 따른 구조 특성	60

4.2.1.2 SDS 첨가 여부에 따른 구조 특성	68
4.2.2 결정구조 특성	71
4.2.3 열분해 거동	106
4.2.4 성질	111
4.2.4.1 광학 특성	111
4.2.4.2 표면 특성	113
4.3 SF/CuO 나노파티클 형성 메카니즘	121
4.3.1 반응시간에 따른 형태학적 구조 특성	121
4.3.2 반응시간에 따른 결정구조 특성	129
4.3.3 결정구조 형성 메카니즘	142
4.4 SF/CuO 나노파티클의 광촉매 성능	149
4.4.1 콩고 레드 분해능	149
4.4.1.1 흡착능	151
4.4.1.2 흡착거동	154
4.4.1.3 광분해능	157
4.4.1.4 광분해 거동	162
4.4.2 메틸렌 블루 분해능	166
4.4.2.1 흡착능	166
4.4.2.2 흡착거동	169
4.4.2.3 광분해능	172
4.4.2.4 광분해 거동	176
4.4.3 흡착 및 광분해거동의 종합적 고찰	179
4.4.3.1 흡착거동	179
4.4.3.2 광분해거동	181
 5. 결 론	 185
 참고문헌	 189

Abstract	213
----------------	-----

List of Tables

Table 1. Types and applications of metal oxides fabricated using silk fibroin.	19
Table 2. Types and applications of metal oxides fabricated using polysaccharides.	28
Table 3. List of experimental methods and conditions for evaluating photodegradation activity of Cu_xO ($x = 1$ or 2) nanoparticle using organic dyes.	38
Table 4. Sample ID and synthesis conditions of 10 ml of SF/CuO precursor solution.	44
Table 5. Average length, width and aspect ratio of SF/CuO nanoparticles.	62
Table 6. pH of precursor solutions initially(0h) and after synthesized(18h) at 60°C for fabricating SF/CuO nanoparticle.	67
Table 7. Full width at half maximum(FWHM) of typical peaks from HRXRD patterns of SF/CuO nanoparticles.	74
Table 8. Calculated lattice parameters from HRXRD patterns of SF/CuO nanoparticles.	76
Table 9. Peak position and assignment of SF/CuO nanoparticles in FT-IR spectra.	80
Table 10. Width of nanorods measured from HRTEM images of SF/CuO nanoparticles.	87
Table 11. Slope and intercept in linear section of SAXS profiles and calculated $\ln(q_0)$ and L value of SF/CuO nanoparticles.	94

Table 12. Area of O^{2-} peak at 529.48 eV (A_a), area of charged oxygen from air and/or $Cu(OH)_2$ at 530.98~531.18 eV (A_b) and relative ratio of A_b in total O1s peak area.	100
Table 13. Atomic (At) and weight content (wt) of N and calculated weight content of SF in SF/CuO nanoparticles.	103
Table 14. Total weight loss and weight content of $Cu(OH)_2$ and SF in SF/CuO nanoparticles.	108
Table 15. Zeta potential and zeta size of SF/CuO nanoparticles.	116
Table 16. Slope and intercept of linear section in SAXS profiles and calculated value of $\ln(q_0)$ and L of SF0 nanoparticles prepared with different reaction time.	131
Table 17. Slope and intercept of linear section in SAXS profiles and calculated value of $\ln(q_0)$ and L of SF0.1 nanoparticles prepared with different reaction time.	134
Table 18. Slope and intercept of linear section in SAXS profiles and calculated value of $\ln(q_0)$ and L of SF0.5 nanoparticles prepared with different reaction time.	138
Table 19. Slope and intercept of linear section in SAXS profiles and calculated value of $\ln(q_0)$ and L of SF1.0 nanoparticles prepared with different reaction time.	140
Table 20. Experimental equilibrium adsorption quantity (q_e) of Congo red on SF/CuO nanoparticles (concentration of Congo red = 40 mg/L).	153
Table 21. Kinetic parameters for the uptake of Congo red on SF/CuO nanoparticles (concentration of Congo red = 40	

mg/L).	156
Table 22. Experimental quantity of photocatalytic degradation (q_e) of Congo red on SF/CuO nanoparticles.	159
Table 23. Pseudo-first-order kinetic parameters for the photocatalytic degradation of Congo red on SF/CuO nanoparticles.	164
Table 24. Experimental equilibrium adsorption quantity (q_e) for the uptake of Methylene blue on SF/CuO nanoparticles.	168
Table 25. Kinetic parameters for the uptake of Methylene blue on SF/CuO nanoparticles.	171
Table 26. Experimental quantity of photocatalytic degradation (q_e) of Methylene blue on SF/CuO nanoparticles. ...	175
Table 27. Pseudo-first-order kinetic parameters for the photocatalytic degradation of Methylene blue on SF/CuO nanoparticles.	178

List of Figures

Figure 1. Photocatalyst principle of metal oxide nanoparticle.	35
Figure 2. Photographs of precursor solutions for fabricating SF/CuO nanoparticle; (a) initially and (b) after maintaining at 60°C for 18 hours.	56
Figure 3. Percentage yield of SF/CuO nanoparticles synthesized with different amounts of SF aqueous solutions in a precursor solution.	58
Figure 4. FE-SEM images of SF/CuO nanoparticles prepared with different amounts of SF aqueous solutions in a precursor solution; (a) SF0, (b) SF0.1, (c) SF0.5, (d) SF1.0 and (e) SF1.5.	61
Figure 5. Size distribution of SF/CuO nanoparticles prepared with different amounts of SF aqueous solutions in a precursor solution.	63
Figure 6. FE-SEM image of SF2.0 nanoparticle.	65
Figure 7. Distribution of surface area of SF/CuO nanoparticles calculated using the average length and width in Table 5.	69
Figure 8. FE-SEM images of SF0.5 nanoparticle prepared with and without SDS in a precursor solution; (a) SF0.5 and (b) SF0.5_no_SDS nanoparticle sample.	70
Figure 9. HRXRD patterns of SF/CuO nanoparticles.	72
Figure 10. HRXRD patterns of SF0.5 nanoparticles prepared with (SF0.5) and without SDS aqueous solution (SF0.5_no_SDS) in a precursor solution.	79

Figure 11. FT-IR spectra of SF/CuO nanoparticles in a range of 800–400 cm^{-1} wavenumber.	78
Figure 12. FT-IR spectra of SF/CuO nanoparticles in a range of 2000–1000 cm^{-1} wavenumber.	82
Figure 13. HRTEM images of SF/CuO nanoparticles prepared with different amounts of SF aqueous solutions in a precursor solution (high magnification); (a) SF0, (b) SF0.1, (c) SF0.5, (d) SF1.0 and (e) SF1.5.	83
Figure 14. HRTEM images of SF/CuO nanoparticles prepared with different amounts of SF aqueous solutions in a precursor solution (low magnification); (a) SF0, (b) SF0.1, (c) SF0.5, (d) SF1.0 and (e) SF1.5.	85
Figure 15. (a) SAXS intensity profiles and (b) its $\ln(q)$ vs $\ln(I(q))$ curves of SF/CuO nanoparticles.	89
Figure 16. Fractal dimension of Sf/CuO nanoparticles determined from SAXS results.	92
Figure 17. XPS spectra of Cu2p for SF/CuO nanoparticles.	98
Figure 18. XPS spectra of O1s for SF/CuO nanoparticles. ..	99
Figure 19. XPS spectra of N1s for SF/CuO nanoparticles. ..	102
Figure 20. Schematic illustration for the formation of CuO nanostructured particle (SF0).	105
Figure 21. TGA curves of SF/CuO nanoparticles.	107
Figure 22. UV-vis spectra of SF/CuO nanoparticles.	112
Figure 23. Kubelka-Munk equation plots of SF/CuO nanoparticles.	114
Figure 24. FE-SEM images of aggregate of dispersed SF/CuO nanoparticles.	118

Figure 25. Aggregate size of dispersed SF/CuO nanoparticles.	119
Figure 26. FE-SEM images of SF0 nanoparticles synthesized for different reaction times; (a) 1 hour, (b) 3 hours, (c) 6 hours, and (d) 12 hours.	122
Figure 27. Photographs of SF/CuO precursor solutions with different SF content synthesized for various reaction times (0, 1, 3 and 6 hours) at 60 °C.	124
Figure 28. FE-SEM images of SF0.1 nanoparticles synthesized for different reaction times; (a) 1 hour, (b) 3 hours, (c) 6 hours, and (d) 12 hours.	125
Figure 29. FE-SEM images of SF0.5 nanoparticles synthesized for different reaction times; (a) 1 hour, (b) 3 hours, (c) 6 hours, and (d) 12 hours.	126
Figure 30. FE-SEM images of SF1.0 nanoparticles synthesized for different reaction times; (a) 1 hour, (b) 3 hours, (c) 6 hours, and (d) 12 hours.	127
Figure 31. $\ln(q)$ vs $\ln(I(q))$ curves of SAXS data and HRXRD pattern of SF0 nanoparticles with various reaction time; (a) 1 hour, (b) 3 hour, and (c) 6 hour.	130
Figure 32. $\ln(q)$ vs $\ln(I(q))$ curves of SAXS data and HRXRD pattern of SF0.1 nanoparticles with various reaction time; (a) 1 hour, (b) 3 hour, (c) and (d) 6 hour.	133
Figure 33. $\ln(q)$ vs $\ln(I(q))$ curves of SAXS data and HRXRD pattern of SF0.5 nanoparticles with various reaction time; (a) 1 hour, (b) 3 hour, and (c) 6 hour.	136
Figure 34. $\ln(q)$ vs $\ln(I(q))$ curves of SAXS data and HRXRD pattern of SF1.0 nanoparticles with various reaction	

time; (a) 1 hour, and (b) 3 hour.	139
Figure 35. Schematic illustration for the possible formation mechanism for SF/CuO nanoparticles.	143
Figure 36. Relative concentration of Congo red on SF/CuO nanoparticles.	150
Figure 37. The quantity of adsorbed Congo red of SF/CuO nanoparticles (concentration of Congo red = 40 mg/L).	152
Figure 38. (a) pseudo-first-order and (b) pseudo-second-order kinetic plot of Congo red adsorption on SF/CuO nanoparticles (concentration of Congo red = 40 mg/L).	155
Figure 39. The quantity of photocatalytically degraded Congo red of SF/CuO nanoparticles.	158
Figure 40. Congo red adsorption and the quantity of photocatalytic degradation for SF0 nanoparticle mixed with different SF aqueous solutions.	161
Figure 41. Pseudo-first-order kinetic plot of photocatalytic degradation of Congo red on SF/CuO nanoparticles.	163
Figure 42. The quantity of adsorbed Methylene blue of SF/CuO nanoparticles.	167
Figure 43. (a) pseudo-first-order and (b) pseudo-second-order kinetic plot of Methylene blue adsorption on SF/CuO nanoparticles.	170
Figure 44. The photocatalytically degraded Methylene blue quantity of SF/CuO nanoparticles.	174
Figure 45. Pseudo-first-order kinetic plot of photocatalytic	

degradation of Methylene blue on SF/CuO nanopart icles.	177
---	-----

1. 서 론

나노파티클(nanoparticle)은 에너지 전환 및 저장, 화학 제조 공정, 생물학적 응용 및 환경 기술을 포함한 다양한 응용 분야에 적용되고 있다 [1]. 또한 나노파티클을 이용한 촉매 작용에 대한 큰 관심은 그래핀 기반 촉매, 나노 카본 촉매, 코어/셸(core/shell) 나노촉매와 같은 금속 나노구조를 포함하는 다양한 고기능성 나노입자의 합성 및 성능평가에 관한 연구를 촉진시켰다[2, 3]. 이러한 연구들을 통해 나노파티클 합성법의 급속한 발전으로 이어졌으며, 조성, 모양, 크기 및 구조가 조절 가능한 나노파티클을 자체적으로 또는 다른 재료를 이용하여 제조할 수 있게 되었다 [4].

지구상의 풍부하고 값싼 전이금속으로 제조된 나노파티클은 많은 상업적 화학 공정에서 사용되는 희귀하고 고가의 귀금속 촉매의 대체제로서의 가능성 때문에 주목받고 있다. 그 가능성은 전이금속 나노파티클의 모양과 크기를 비롯한 형태학적 구조뿐만 아니라, 산화 상태, 조성 및 입자간 거리와 같은 여러 효과에 의해 유도된다[5]. 또한 이러한 전이금속 나노파티클은 그 크기와 모양에 따른 특유의 양자 특성에 의해 원 재료와 다른 활성을 나타내는 경우가 많다. 특히 금속산화물 나노파티클은 촉매[6-8], 항균 물질[9, 10] 및 에너지 소재[11, 12] 등의 다양한 응용 분야에서 연구되는 무기물질이다. 결과적으로, 금속산화물 나노파티클의 구조를 제어하고 그 활성을 향상시키기 위한 쉽고 빠른 합성 방법의 개발이 매우 중요하다.

산화구리(CuO) 및 산화제일구리(Cu_2O)와 같은 구리산화물은 화학적

안정성, 친환경성, 낮은 제조비용, 풍부한 가용성과 같은 독특한 특성으로 인해 주목을 받아왔으며 태양전지, 광촉매, 리튬이온전지의 전극물질 및 가스 센서로의 응용과 같은 다양한 분야에 이용되고 있다. 일반적으로 구리산화물은 좁은 밴드갭(band gap)($E_{\text{gap}} = 1.0\text{--}2.08\text{ eV}$) 에너지의 p형 반도체로 널리 사용되고 있어 광촉매로의 응용에서 넓은 밴드갭 에너지의 반도체 재료에 비해 유리한 측면이 있다[9]. 하지만 때로 좁은 밴드갭은 빛에 의해 생성된 전자-정공 쌍(electron-hole pair)의 재결합 속도를 매우 빠르게 하기도 한다[13]. 현재 전 세계적으로 환경 문제가 심각한 가운데 CuO와 Cu₂O 파티클은 환경오염 물질의 광촉매 분해, 특히 수생생태계에서의 유기 오염물질의 분해에 지속적으로 사용되고 있으며 [2], 자연 조건에서 분해되기 어려운 방향족 염료를 분해하는데 사용될 수 있다. Hong 등은 성계와 같은 모양의 CuO 마이크로 스피어(microsphere)를 제조하고 이를 생물용 착색제 중 하나인 피로닌 B(Pyronine B)의 분해에 적용할 수 있음을 보고하였다[14]. 또한 팔면체(octahedral) 모양의 Cu₂O는 가시광선 조사 하에서 메틸렌 블루 분해를 위한 우수한 광촉매라고 보고되었다[15]. 금속산화물과 오염물질 사이의 반응은 금속산화물의 표면에서 $\cdot\text{O}^{2-}$, H_2O_2 , $\cdot\text{OOH}$ 와 같은 반응산소종(reactive oxygen species)의 생성을 통해 일어난다[1, 16].

금속산화물의 제조방법은 최종 생성물의 형태학적 구조에 큰 영향을 미치며 수열합성법(hydrothermal method)[17-21], 습식화학법(wet-chemical method)[22-25] 및 생합성법(biosynthesis method)[26, 27] 등을 통해 다양한 CuO 나노구조 물질을 제조할 수 있다. 그 중 용액내의 화학반응을 통해 제조하는 습식화학법은 다양한 CuO 나노구조 물질을 생산하는 가장 적용성이 높은 방법이다. CuO 구조는 습식화학법을 통해 중간 단계로 Cu(OH)₂ 구조를 거쳐 형성될 수 있으며, 기본 입자들 사이

의 자기조립을 통해 마이크로 2차원(2D) 및 3차원(3D) 구조를 형성한다 [21]. 수용액으로부터의 직접침전 또한 나노파티클, 나노막대, 나노리본, 나노링과 같은 다양한 형태의 CuO 나노결정을 만드는 습식화학법 중 하나이다[28].

유기분자를 이용한 생체미네랄화(biomineralization) 공정은 다양한 무기결정체를 개발하는데 널리 사용되어 왔다[29-32]. Cu^{2+} 이온과 강한 배위결합을 통한 유기 가교 리간드로 제조된 산화구리 파티클도 많은 주목을 받았다. Konar 등은 수용액 환경에서 아세트산, 시트르산, 타타르산과 같은 유기산을 이용한 Cu^{2+} 이온의 복합체 형성 연구를 통해 CuO 나노구조의 결정 성장을 조절할 수 있다고 보고하였다[23]. Zhang 등도 염화구리와 아스코르빈산 나트륨 또는 하이드라진을 반응시켜 Cu_2O 나노큐브, 팔면체, 육팔면체, 구 및 facet-etched 큐브를 제조할 수 있음을 보고하였다[33]. 또한, Liang 등도 아세트산 구리를 글루코스와 혼합하여 50면 (polyhedral 50 facet)의 Cu_2O 마이크로 결정체를 제조하였다[34]. 뿐만 아니라 유기 아민 또한 금속산화물의 구조를 조절하는 합성법 개발에 널리 사용되어 왔다. Sang 등에 의하면 아민은 그 자체의 염기성과 금속에 대한 친화성을 통해 나노파티클의 형태와 결정성을 조절하는 등 다양한 역할을 한다[35].

실크 피브로인(silk fibroin, SF)은 누에가 생산하는 양친매성 단백질로서 SF의 글리신(glycine, 46%), 알라닌(alanine, 30%) 및 세린(serine, 12%)으로 주로 구성되는 고유한 아미노산 서열에 의해 유도되는 자기조립 성질을 통해 나노물질의 형태를 제어하기 위한 템플릿(template)으로 SF를 이용하고자 하는 연구가 많이 이루어져 왔다[22, 31, 36-48]. SF 템플릿을 이용하여 탄산칼슘[36], 은[37], 산화철[38-42], 산화아연[43-45] 및 전이금속으로 감싼 산화아연[46, 47]과 같은 다양한 나노물질이 제조

되고 특성이 규명되었다. Fe₃O₄ 등은 헤마타이트(α -Fe₂O₃) 나노구조물이 형태학적 구조에 의존하는 자성[39]을 나타내며 물을 산화시키는 반응에 대한 광촉매 성능이 우수하다고 보고했다[40]. 또한 SF 수용액을 이용한 수열합성법을 통해 제조된 FeSO₄ 나노파티클을 자성의 마이크로 스피어[41]와 리튬이온 전지 음극재료[38]로 적용하고자 하는 연구도 수행되었다. 한편, 특정 아미노산이 ZnO 나노파티클의 형태학적 구조를 조절하는데 적용이 가능하다는 연구 결과[49]가 보고된 이후 SF를 가수분해하여 템플릿으로 사용하면 아미노산과 아연 전구체의 상호작용이 더 활발하게 일어날 뿐만 아니라 제조한 나노파티클이 세포적합성도 가질 것으로 판단하여 가수분해된 SF를 템플릿으로 하여 ZnO[43], Co로 감싼 ZnO[46], ZnFeO₄[48]가 합성되었다.

이에 반해 SF 분자를 템플릿으로 이용한 CuO 나노파티클 제조 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. Cu 전구체 용액에 SF 수용액을 첨가하여 계층적인 3차원 CuO 나노구조를 합성하고 리튬이온 전지의 음극재료로 응용하고자 한 연구가 유일하게 보고되었다[22]. 습식화학법을 이용하여 CuO 나노파티클을 제조하는 이 연구에서 CuO 구조를 형성하는데 긴 반응시간(72시간)이 소요되었다. 따라서 본 논문에서는 습식화학법을 이용하여 아세트산 구리 수용액과 SF 수용액을 알칼리 조건에서 반응시켜 CuO 나노파티클을 제조하는 과정에서 전구체 용액에 계면활성제로 도데실황산나트륨(sodium dodecyl sulfate, SDS)을 첨가함으로써 CuO 나노파티클 합성시간을 현저히 줄일 새로운 제조방법을 규명하였다.

또한 SF/CuO 나노파티클의 형태학적 구조 형성 과정에서 SF 분자의 역할을 SF 분자가 전구체 용액에 첨가되지 않았을 경우 파티클의 형태학적 구조 형성 과정을 설명할 수 있는 결정입자간 배향성 부착(oriented attachment) 현상이 SF 분자의 첨가에 따라 어떻게 변화하는지를 통하

여 고찰하였다. 금속산화물 나노파티클 제조 과정에서의 SF 분자의 역할을 보다 객관적으로 파악하여 다양한 금속원소의 나노파티클을 제조하는데 SF 분자를 이용할 발판을 마련하고자 하였다.

이를 위해 아세트산 구리, SDS, 수산화나트륨 수용액이 포함된 전구체 용액에 다양한 양의 SF 수용액을 첨가하여 SF/CuO 나노파티클을 제조하고 구조 특성 및 성질을 측정하였다. 첨가한 SF 수용액의 양 및 SDS 첨가 여부에 따른 CuO 나노파티클의 형태학적 구조 특성을 살펴보고 고해상도 X-선 회절 및 소각 X-선 산란분석과 고해상도 투과전자현미경을 이용하여 결정구조 형성에 대해 고찰하였다. 또한 반응시간에 따라 SF/CuO 나노파티클이 형성되는 과정에서 형태학적 및 결정구조의 변화를 관찰하였다. SF/CuO 나노파티클의 주요 성질은 광촉매로서의 응용에 영향을 끼치는 광학특성, 표면특성 및 열분해 특성을 살펴보았다. 이러한 결과들을 종합하여 습식화학법으로 제조한 SF/CuO 나노파티클 형성 메커니즘을 제시하고 템플릿으로 사용한 SF 분자의 역할을 규명하고자 하였다.

또한, SF 분자의 양을 달리하여 제조한 SF/CuO 나노파티클의 광촉매 성능을 평가하여 전구체 용액에 첨가한 SF 분자가 최종적으로 CuO 나노파티클의 광촉매 거동 및 성능에 어떠한 역할과 기여를 할 수 있는지를 고찰하였다. 이를 위하여 콩고 레드 및 메틸렌 블루를 이용한 광분해 실험을 실시하였으며 광촉매 성능을 보다 정확히 평가하기 위하여 SF/CuO 파티클의 염료 흡착능 평가 후 이를 바탕으로 광분해능을 평가하여 흡착거동과 광분해거동을 종합적으로 살펴보았다.

2. 문헌연구

2.1 구리산화물 나노파티클의 제조방법 및 형성원리

구리산화물 나노파티클을 제조하는 방법은 일반적인 금속산화물 나노파티클을 제조하는 방법과 동일하며 서론에서 언급한 바와 같이 수열합성법, 습식화학법, 생합성법과 같은 방법들이 대표적이다. 수열합성법은 액상합성법의 하나로 고온고압하에서 물 또는 다른 용매를 이용하여 물질을 합성하는 과정이다. 고온에서 용매가 증발해서 사라지는 것을 방지하기 위해 고압을 견딜 반응용기를 이용해야 하므로 비용이 추가적으로 발생하는 것이 단점이지만 반응시간이 빠르고 제조되는 입자들이 균일한 결정상을 가진다는 장점이 있다[50]. 생합성법은 나노파티클 합성에 유기체를 이용하는 방법으로써 독성이 있는 시약을 이용하지 않고 가혹한 조건에서 합성하지 않아 환경친화적인 방법으로 알려져 있다[51]. 본 절에서는 이 논문에서 이용된 습식화학법과 함께 구리산화물 나노파티클의 대표적인 제조방법 중 하나인 수열합성법을 이용하여 구리산화물을 제조한 연구들을 살펴보고 각 연구들에서 공통적으로 언급하는 구리 산화물 나노파티클 형성에 관한 기본적인 원리들에 대해 살펴보고자 한다.

2.1.1 수열합성법

수열합성은 밀봉된 환경에서 주위환경보다 높은 온도 및 압력의 조건에서의 화학반응을 통해 이루어지며 이 때 물은 용매의 역할뿐만 아니라 압력을 전달하는 역할도 한다[50]. 밀봉된 환경에서 용매인 물의 온도가 증가함에 따라 증기압도 증가하여 온도가 끓는점까지 올라가더라도

끓지 않고 반응물들이 잘 반응할 수 있는 환경을 제공한다. 또한 물이 아닌 용매를 사용하는 용매열합성법(solvothermal synthesis)을 통해 밀봉된 환경 내부의 조건에 변화를 줄 수도 있다. 고온에서 반응이 가능하기 때문에 반응을 촉진하기 위한 촉매를 사용할 필요가 없는 방법으로 알려져 왔지만 최근의 연구들에서는 제조하는 파티클의 형태학적 구조나 결정학적 구조를 조절하기 위해 다양한 분자들을 첨가하는 경우가 많아 습식화합법과의 경계가 허물어져 가는 것으로 보인다. 따라서 수열합성법을 통한 CuO 나노파티클의 모양이나 크기와 같은 형태학적 구조 및 결정구조는 구리 전구체 용액의 농도, pH, 반응시간, 반응온도와 같은 실험 조건에 따라 달라진다[52]. Xu 등은 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 전구체 용액에 0.045-0.08 M의 다양한 농도의 수산화나트륨을 첨가하고 100 °C에서 6 시간동안 오토클레이브(autoclave)하여 다양한 형태학적 구조를 갖는 CuO 파티클을 제조할 수 있다고 보고하였다[21].

수열합성법에서의 CuO 결정 형성은 알칼리 조건의 전구체 용액에서 형성된 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 입자간의 축합반응을 통해 물이 빠져나오며 이루어지는 것으로 알려져 있다[17]. 반응온도가 습식화합법에 비해 높은 수열합성법의 특성상 CuO 나노파티클 형성에 소요되는 시간은 습식화합법에 비해 짧다. Prathap 등은 CuSO_4 전구체 용액에 시트르산(citric acid), 타타르산(tartaric acid)과 함께 알라닌, 페닐알라닌(phenylalanine), 발린(valine), 티로신(tyrosine)과 같은 다양한 아미노산을 첨가하고 403 K의 온도에서 4시간동안 오토클레이브하여 나노구조를 갖는 CuO 파티클을 제조할 수 있으며 이렇게 제조한 파티클을 이용하여 메틸렌 블루를 분해하고 글루코스/과산화수소를 감지(sensing)에 응용할 수 있음을 보고하였다[18]. 특히 그들의 연구 결과에서 30분간 오토클레이브하여 제조한 파티클의 결정구조에는 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조가 확인되었으나 2시간 오토클레이브하여 제

조한 파티클의 결정구조에는 CuO 구조만 관찰됨을 XRD를 통해 확인하여 CuO 나노구조 파티클을 빠르게 제조할 수 있음을 보였다.

Su 등도 수열합성법을 통해 CuO 나노구조 파티클을 2시간만에 제조할 수 있음을 보고하였다[19]. CuCl₂ 전구체 용액을 180 °C에서 2시간 오토클레이브하여 파티클을 제조한 그들의 연구에서 (001)면이 넓게 나타나는 나노판(nanoplatelet)이 제조되었고 이를 이용하여 가스 감지 및 리튬이온전지로의 응용가능성을 보고하였다.

Wang 등의 연구에서는 Cu(NO₃)₂, Cu(COOH)₂ 전구체 용액에 암모니아를 첨가하여 알칼리 조건을 만들어 준 뒤 계면활성제 첨가없이 수열합성법으로 CuO 나노파티클을 제조하고 이를 로다민 B(rhodamine B)를 광분해하는 촉매로 사용할 수 있음을 확인하였다[53]. 그들의 연구에서 오토클레이브를 통해 CuO 파티클을 제조하는데 걸리는 시간은 80 °C에서 10시간이었으며, 3시간 반응시간에도 나노파티클이 형성되었으나 표면이 일정하지 않았다. 그들의 연구에서 반응 온도가 낮기 때문에 직접적으로 비교할 수 없지만 다른 수열합성법을 이용한 연구에 비해 비교적 반응시간이 오래 걸리는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 수열합성법을 통한 CuO 나노파티클 제조에서도 전구체 용액에 계면활성제 첨가 여부가 반응시간에 영향을 미칠 수도 있음을 보여준다.

Neupane 등은 Cu(NO₃)₂ 전구체 용액을 이용하여 반응시간을 2시간으로 고정하고 수열합성법을 통해 구리산화물 나노파티클을 제조한 연구에서 반응온도에 따른 영향을 살펴보았다[54]. 반응온도를 100 °C로 고정하면 Cu(OH)₂와 Cu₂O의 불균일한 결정이 나타났으며 반응온도를 300 °C로 올리면 순수한 금속성 Cu가 생성되었다. 균일하게 분산된 CuO 나노파티클은 200 °C에서 얻어지는 것으로 확인되었다. 이러한 결과를 통해 수열합성법을 이용한 CuO 나노파티클의 제조에서 원하는 결정구조를 가

지는 나노파티클을 얻기 위한 최적의 온도 조건이 있음과 동시에 2시간의 반응시간이 구리산화물 결정구조 형성에 충분한 시간임을 알 수 있게 해준다.

이러한 수열합성법의 구리산화물 결정구조 형성 속도는 마이크로파를 이용하여 더 높일 수 있다. Yang 등은 CuO 나노막대 합성을 위해 수열합성법에 마이크로파를 가해주었다[55]. CuSO₄ 전구체 용액에 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol, PEG)과 우레아(urea)를 첨가하고 혼합물을 마이크로파를 가하며 오토클레이브 하였다. 120 °C에서 20분 만에 CuO 나노막대를 합성할 수 있었으며 일반적인 수열합성법에 의해 제조되는 CuO 나노막대의 크기보다 작은 파티클이 형성되었다.

이와 같이 수열합성법을 이용하면 다양한 형태학적 구조를 가지는 구리산화물 나노파티클을 상대적으로 짧은 시간에 제조할 수 있다. 또한 아미노산 및 PEG와 같은 첨가물을 전구체 용액에 첨가하여 수열합성법을 통해 구리산화물 나노파티클을 제조하는 연구도 활발히 진행되고 있음을 알 수 있다. 하지만 유기분자를 템플릿으로 이용하여 나노파티클을 제조하는 경우 수열합성법의 고온의 조건에서 변형이 일어날 수 있음을 유의하여야 한다.

2.1.2 습식화학법

습식화학법은 수용액 환경에서 반응을 진행하는 것으로 수열합성법과 비교하여 상대적으로 낮은 반응온도를 갖는 개방된 용기에서 이루어진다. 이 방법은 전구체들 사이의 화학반응으로 기본 입자를 형성하고 이 입자가 응집되어 최종 물질을 형성한다[52]. 습식화학법 역시 수열합성법과 유사하게 핵이 형성되고 성장하는 두 단계로 나노파티클을 형성하는 것으로 알려져 있으며 전구체 용액의 상태와 더불어 첨가하는 물질에 따

라 제조되는 파티클의 형태가 달라진다. SF[22]를 이용하여 CuO 나노파티클을 합성한 연구도 습식화합법을 이용하였으며 글루코스[24]와 같은 단당류 및 셀룰로오스[56] 같은 다당류를 이용하여 구리산화물 나노파티클을 제조하는 연구도 보고되었다. 이 때 첨가한 유기분자들은 표면 에너지를 조절하는 리간드의 역할을 하는 것으로 생각된다. 습식화합법에 의한 CuO 나노파티클의 합성을 조절하기 위하여 수열합성법과 유사하게 전구체 용액의 종류 및 농도, 반응온도, 반응시간, pH, 계면활성제 및 추가적인 첨가물질과 같은 다양한 실험조건을 조절하여야 하며 그 조건에 따라 CuO[23], Cu₂O[24], Cu₂O-Cu-CuO[25]와 같은 다양한 결정구조를 갖는 파티클을 제조할 수 있다.

습식화합법에서 전구체 용액의 종류는 합성된 CuO 나노파티클의 형태학적 구조에 영향을 미친다. Zhou 등은 Cu(NO₃)₂ 수용액과 수산화나트륨, Cu(CH₃COO)₂ 수용액과 수산화나트륨, Cu(NO₃)₂ 수용액과 탄산나트륨과 같이 다양한 전구체 용액을 제조하고 상온에서 습식화합법을 이용하여 형태학적 구조가 다른 CuO 나노파티클을 제조할 수 있음을 보고하였다[57]. 각각의 반응시간도 3일, 5시간, 12시간으로 전구체 용액의 구성에 따라 큰 차이가 있음을 확인하였다.

습식화합법을 이용한 CuO 나노파티클을 합성하는 대부분의 경우 전구체 용액에 알칼리 물질을 첨가하여 제조한다. 특히 Singh 등에 따르면 pH가 CuO 나노파티클의 핵 생성 및 성장에 크게 영향을 미쳐 수산화나트륨 첨가량에 따라 파티클의 형태학적 구조가 달라질 수 있다고 한다[58]. 그들의 연구에서 0.2 M 농도의 Cu(NO₃)₂ 전구체 용액에 0.1-1.0 M의 수산화나트륨을 첨가하여 80 °C에서 반응시킨 결과 나노선을 비롯하여 직사각형, 씨앗, 벨트, 판 형태의 다양한 CuO 나노파티클이 형성되었음을 보고하였다.

하지만 전구체 용액에 첨가한 유기분자의 종류에 따라 같은 pH에서도 서로 다른 형태학적 구조를 가지는 CuO 나노파티클이 만들어질 수도 있다. Konar 등은 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 전구체 용액에 아세트산, 시트르산, 타타르산을 첨가하고 수산화나트륨을 이용하여 알칼리 조건을 만들어 100 °C에서 반응이 일어나도록 하였다[23]. 이때 수산화나트륨 첨가량을 조절하여 전구체 용액의 pH를 10으로 고정하고 반응이 진행되도록 하였다. 전구체 용액에 유기산을 첨가하지 않고 반응을 진행하였을 경우 CuO 나노막대가 만들어지는데 비하여 유기산을 첨가한 경우 서로 다른 크기의 구형, 별 모양, 꽃 모양의 CuO 나노파티클이 만들어짐을 보고하였다.

유기산뿐만 아니라 습식화합법을 이용한 CuO 나노파티클 제조과정에서 유기분자를 첨가하여 파티클을 제조한 연구들이 많이 보고되고 있으며 SF를 이용한 CuO 나노파티클 제조 연구도 그 중 하나이다. 이러한 내용은 다음 절에서 자세히 다루도록 한다.

한편 전구체 용액 제조과정에서 첨가되는 계면활성제는 다양한 기능을 하는 것으로 보고되고 있다. 세트리마이드(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)[58–61]와 SDS[59–63] 같은 이온성 계면활성제가 CuO 나노결정의 표면에 흡수될 수 있으며 이는 결정화 과정에 있는 상(phase)와 그 상을 둘러싸고 있는 용매 사이의 계면장력을 감소시켜, 결과적으로 결정의 성장속도 및 성장방향에 강하게 영향을 미치는 것으로 보고되었다[59]. 비이온성 계면활성제인 PEG[61, 64] 및 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP)[65]은 CuO 나노파티클의 형성을 위한 템플릿으로 작용한다고 보고되었다. 하지만 지금까지 습식화합법에서 계면활성제가 CuO 나노파티클의 결정구조의 성장 메커니즘은 아직 명확하게 밝혀지지 않은 상태이다.

이상과 같이 습식화합법을 통해 전구체 용액 제조 조건을 달리하여

다양한 형태학적 구조를 갖는 CuO 나노파티클을 제조하는 연구가 활발히 이루어짐을 살펴보았다.

2.1.3 파티클 형성원리

앞서 정리한 CuO 파티클 제조 연구들에서 서로 다른 전구체 용액 제조 조건임에도 유사한 모양이나 크기를 가지는 파티클이 제조되는 결과가 나타나기도 한다. 이는 CuO 나노파티클 제조시 파티클의 형태학적 구조나 결정구조를 조절하는 요소로 언급한 전구체 용액의 종류 및 농도, 반응온도, 반응시간, pH, 계면활성제 및 추가적인 첨가물질과 같은 다양한 제조 조건들을 모두 만족시키는 메카니즘의 제시를 어렵게 한다. 따라서 많은 구리산화물 나노파티클 제조 연구들에서 언급되는 공통적인 파티클 형성원리들을 살펴볼 필요가 있다.

배향성 부착은 작은 결정입자가 성장함에 있어서 동일한 결정방향을 따라 결정면을 통해 서로 부착하는 결정성장으로 다양한 나노파티클 합성 연구에서 언급되는 대표적인 형성원리이다. 동일한 결정방향을 따라 성장하므로 이러한 성장을 통해 형성된 응집체는 초기의 작은 결정입자가 배향되어 형성된 하나의 큰 단결정으로 볼 수도 있다. 이러한 배향성 부착은 파티클 제조방법과 무관하게 나타나는 현상이다. Zhang 등은 배향성 부착을 바탕으로 수백 개의 단사정계 CuO 나노입자가 응집을 통해 균일한 타원형의 단결정 구조를 이룬다는 것을 보고하였다[66]. 또한 Liu 등은 타원형의 CuO 나노시트와 럭비공 형태의 CuO 나노타원체가 최종 파티클의 형태학적 구조는 다르지만 그것을 이루는 결정입자는 동일하다는 것을 발견하였다[67]. 이 현상은 최종 형성된 파티클이 초기에 형성된 작은 결정입자들의 배향성 부착 성장 메카니즘에 의해 만들어졌음을 의미한다.

Li 등은 배향성 부착을 통해 초기의 CuO 나노입자로부터 조직적 체계의(hierarchical) CuO 스피어를 합성하기 위해 암모니아(NH_3) 증발로 유발되는 합성방법을 개발하였다[68]. 이 반응과정을 분석한 결과 NH_3 분자가 표면에 흡착되어 표면의 Cu^{2+} 이온과 배위결합을 형성할 수 있으며, 흡착된 NH_3 의 밀도는 결정면상의 Cu^{2+} 이온의 밀도에 의해 $(001) > (100) > (010)$ 면의 순서였음을 보고했다. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 전구체 용액의 농도가 낮을 때(2.5 mM), NH_3 는 과량으로 존재하여 초기에 형성된 모든 CuO 결정입자 평면에 조밀하게 부동태화(passivate)되어 나노실 또는 나노플레이트와 같은 응집체로 응집을 하지 못하게 된다. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 전구체 용액의 농도를 10 mM로 증가시키면 (010)면에 덜 조밀하게 부동태화되고 (100), (001)면의 부동태화는 그대로 유지된다. 따라서 이에 따라, 나노선을 형성하기 위해 (010)면을 따라 배향된 부착이 발생한다. 농도를 20 mM까지 추가로 증가시키면 (100)면도 부동태화되어 (010), (100)면을 따라 배향된 부착이 발생한다.

Xu 등은 전구체 용액에 첨가한 수산화나트륨의 양에 따라 서로 다른 형태학적 구조로 조립된 CuO 파티클이 단결정의 CuO 결정입자로 구성되어 있음을 확인하였고 이러한 결정입자의 형성이 용액내의 수산화나트륨의 농도에 영향을 받는 결정면의 표면에너지에 따라 달라지며 또한 결정면의 양면이 서로 반대의 정전기적 인력을 띄고 있어 배향성 부착을 통한 결정입자의 형성에 도움을 줄 수 있음을 보고하였다[21].

나노파티클 결정의 형성에 대한 또 다른 대표적인 이론으로는 오스트발트 숙성(Ostwald ripening)이 있다. 이 과정은 표면에너지로 인해 작은 입자가 더 큰 용해도를 가지게 되어 더욱 작게 되거나 소멸하면서 큰 입자가 성장하는 과정을 의미한다[69]. Zou 등은 CuCl_2 전구체 용액을 이용하여 템플릿의 역할을 할 수 있는 분자의 첨가 없이 수열합성법을 통

해 합성된 (010)면을 따라 길게 성장한 CuO 나노플레이트의 배열이 오스트발트 숙성을 통해 성장한 것임을 보고하였다[70]. 수열합성 반응 초기 단계에서 평형에 이르지 않은 용액으로부터 다양한 크기의 나노패치가 생산되었지만 시간이 지남에 따라 작은 나노패치가 원자단위로 용해되고 이 원자들이 큰 나노패치의 표면으로 점점 이동하여 폭 150-250 nm, 두께 50-80 nm, 길이 800-1500 nm의 넓고, 길고, 두꺼운 크기를 가진 다량의 CuO 나노 플레이트가 형성되었을 것임을 추론하였다.

계면활성제의 첨가 없이 수열합성법으로 CuO 나노구조를 제조한 Wang 등의 연구에서도 전구체 용액으로 이용한 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{COOH})_2$ 의 산성 라디칼 이온이 알칼리 조건을 만들기 위해 첨가한 암모니아와이 상호작용으로 CuO의 형상이 만들어졌을 것임을 추론하며 반응시간에 따른 FE-SEM 이미지를 통해 오스트발트 숙성과 자기조립이 동시에 작용하여 민들레 형태의 CuO가 만들어진다고 보고하였다[53].

이와 같이 오스트발트 숙성은 자연스럽게 전구체 용액에 템플릿 역할을 할 물질을 첨가하지 않고 CuO 파티클을 제조하는 연구들에서 파티클 형성 과정에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 한편, Li 등은 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 전구체 용액에 PEG를 첨가하여 습식화학법을 통한 CuO 파티클 형성과정에서 배향성 부착과 오스트발트 숙성 공정이 단계별로 작용한다고 보고하였다[64]. 콜로이드 입자의 배향성 부착을 통해 반응초기 CuO 나노싹을 형성하고 자기조립을 통해 나노싹 번들(bundle)로 이어졌으며 이 번들들이 오스트발트 숙성에 의해 CuO 나노싹을 형성하였다고 보고하였다. 이 연구에서도 전구체 용액에 PEG를 첨가하지 않으면 나노 입자는 배향성 부착을 거치지 않고 오스트발트 숙성을 통해 단결정 CuO 구조를 형성하는 것으로 설명되었다.

지금까지 수열합성법과 습식화학법을 통해 CuO 나노파티클을 제조하

는 연구들에서 파티클 형성과정으로 주로 언급되는 배향성 부착과 오스트발트 숙성에 대한 문헌들을 살펴보았다. 이러한 내용과 뒤에서 다룰 SF 분자가 금속산화물 나노파티클 형성에 미치는 영향에 대한 문헌들을 바탕으로 SF/CuO 나노파티클이 형성되는 과정을 추론할 것이다.

2.2 유기고분자를 이용한 금속산화물 제조

나노물질의 형상을 제어할 수 있는 합성법에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 특히, 크기 및 형태에 의존적인 물리·화학적 성질을 갖는 나노결정의 크기와 형태를 균일하게 제어할 수 있는 나노물질 제조방법을 개발하기 위해 노력하고 있다. 2.1절에서 살펴본 바와 같이 습식화학법을 통한 금속산화물 제조에서는 전구체 용액에 첨가하는 유기분자의 영향에 대한 연구들이 많이 이루어지고 있다. 다양한 아미노산[18, 29, 49, 71], 유기산[18, 23] 및 글루코스[17, 24, 32, 34, 72, 73], 아스코르브산[65]와 같은 단분자를 이용한 금속산화물의 형태학적 구조를 조절하는 연구가 이미 많이 정리되어 보고되었다. 따라서 본 절에서는 유기고분자를 이용하여 금속산화물을 제조하는 연구 문헌들을 본 논문에서 이용한 SF를 비롯한 다양한 단백질들을 중심으로 정리하였다. 또한 대표적인 유기고분자 중 하나인 다당류를 금속산화물 제조 연구에 활용한 연구 문헌들도 살펴보았다.

2.2.1 단백질을 이용한 금속산화물

실크 단백질은 그 일반적인 구조 및 특성이 매우 잘 규명된 천연고분자이다. 실크는 특정 종에 따라 분자구조 및 물성과 같은 성질 등이 매우 다양하며 그 중 가잠(*Bombyx mori*, *B. mori*) 누에고치의 실크 단백질은 그 특징이 가장 잘 알려진 물질이며 두 가닥의 SF 단백질이 실크 세리신(silk sericin, SS) 단백질에 의해 둘러싸여 있다. SF와 SS 단백질은 각각의 아미노산 서열에 따른 특이적 구조를 형성할 수 있어 금속산화물 제조 연구에 이용되고 있다.

SF는 수천 년 동안 직물생산에 이용되어 왔고 창상피복 및 봉합사로

사용되었으며 최근에는 우수한 기계적 물성, 환경친화성, 생체적합성, 생분해성 조절 가능성 등과 같은 장점들로 인해 다양한 의료용 소재로서의 연구가 많이 이루어지고 있다[74]. 또한 SF는 글리신(G), 알라닌(A), 세린(S)으로 주로 구성되는 아미노산 서열을 가지는 천연고분자로 G, A, S의 3개의 아미노산은 반복적인 GAGAGS 서열을 형성하여 실크 섬유 의 결정 영역에서 역평행 β -sheet 구조를 형성한다. 이렇게 서열 특이성 자기조립 성질과 기질을 인식하는 특징을 가지고 있어 다양한 형태학적 구조를 갖는 무기 나노물질의 합성을 위한 템플릿으로 이용하려는 연구가 진행되고 있다.

SS는 실크 피브로인을 감싸고 있는 구형 단백질로 10-300 kDa 사이의 넓은 분자량 분포를 보이며 항산화, 타이로시나제 활성 저해 및 항암 활성과 같은 생물학적으로 독특한 기능을 가지는 것으로 알려져 있다[75]. 또한 SS의 분자 구조 및 뛰어난 수분 흡수성은 화장품, 생체 적합 물질 및 섬유 분야와 같은 다양한 분야에서 활용될 수 있다[76]. 본 절에서는 각 단백질을 이용한 전이금속산화물 제조에 대한 문헌연구를 통해 SF와 SS가 입자 형성에 미치는 영향을 정리해보고자 한다.

한편, 실크 단백질 외에도 다양한 단백질들이 금속산화물 나노파티클 제조에 이용되고 있다. 단백질은 아미노산을 구성요소로 한 고분자로 아미노산 서열에 따라 규칙적인 구조를 형성하는 특성으로 인하여 독특한 나노구조의 금속산화물 나노파티클을 제조할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 콜라겐(collagen)[77-80], 젤라틴(gelatin)[81-84], 달걀 흰자위(egg white)[85]와 같은 단백질을 이용하여 다양한 금속산화물 나노파티클을 제조하는 연구가 보고되었으며 그 응용분야도 다양하다.

2.2.1.1 실크 피브로인

SF의 아미노산 서열에 의한 자기조립 성질과 이온과의 상호작용 등을 이유로 아파타이트[86], 하이드록시 아파타이트[87, 88], 실리카[89], 염화 은[90]같은 무기물을 SF 표면에 형성시켜 SF 매트릭스 자체의 기능성을 높이는 연구가 많이 이루어졌다. 뿐만 아니라 은 나노파티클[91, 92]을 SF의 표면에 형성시키려는 연구도 이루어졌다.

SF를 이용하여 전이금속 산화물을 제조하는 연구는 Table 1에 정리한 바와 같이 산화아연(ZnO)과 산화철(Fe_2O_3 , Fe_3O_4)을 중심으로 이루어져 왔다. 서론에서도 언급하였듯이 실크 피브로인을 이용하여 산화구리[22]를 제조한 연구 사례는 지금까지 하나에 불과하였다. 여기서는 각 금속산화물 제조 연구별로 SF의 사용방식 및 금속산화물 제조 시 SF 분자의 역할에 대해 정리하고자 한다.

지금까지 연구된 SF를 이용하여 ZnO 나노구조를 제조하는 연구들은 SF를 이용하는 방법의 관점에서 크게 두 가지 종류로 나눌 수 있다. 하나는 SF 섬유를 전구체 용액에 침지한 채 반응을 진행하여 SF의 표면을 지지체로 ZnO 나노구조가 형성되도록 하는 것이며[44, 93-95] 이는 뒤에서 정리할 셀룰로오스를 이용한 금속산화물 제조 문헌들에서 주로 이용되는 방법이기도 하다. 다른 하나는 가수분해한 SF 수용액을 이용하여 ZnO 나노파티클을 제조하는 것이다[31, 43, 46, 48, 96].

SF 섬유 표면에 ZnO를 형성시키는 연구의 경우 전구체 용액에 침지하여 SF-ZnO 복합체를 제조하고 여기서 분순물이라고 여겨지는 SF를 제거하는 일반적인 방식으로 이루어졌다. SF를 제거하는 방식은 Li 등[44]은 550, 750 °C에서 열처리를 통하여 제거한 반면 Zhang 연구팀[93, 94]은 SF 용해 시에 사용하는 $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1:8:2 혼합용액에 SF-ZnO 복합체를 45 °C에서 1.5 시간 침지하여 SF를 용해시켜 제거

Table 1. Types and applications of metal oxides fabricated using silk fibroin.

Type	Application	Ref.
ZnO	Bacteria	[31]
ZnO	–	[44]
Ni doped ZnO	Bacteria	[47]
ZnO	Bacteria/Cytocompatibility	[43]
ZnO	Photoluminescence	[84]
ZnO	Photoluminescence	[85]
CuO	Anode material	[22]
Fe ₂ O ₃	Magnetic	[39]
ZnO	–	[86]
ZnFe ₂ O ₄	Cytocompatibility	[48]
Co doped ZnO	Cytocompatibility	[46]
Zn-ferrite	Cytocompatibility	[87]
Fe ₃ O ₄	Cytocompatibility	[40]
Fe ₃ O ₄	Photocatalytic	[88]
Fe ₃ O ₄	Magnetic	[41]
Fe ₃ O ₄	Anode material	[38]

하였으며 이 과정에서 ZnO 결정도 성장한다고 보고하였다. 한편, Khanjani 등은 실크 직물을 전구체 용액에 침지하고 초음파 처리를 통하여 섬유의 손상없이 ZnO 결정을 표면에 형성시킬 수 있음을 보고하였다[95].

Yan 등은 펩타이드를 템플릿으로 하여 ZnO 파티클을 제조하는 기존 연구로부터 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 를 흡착하여 결정핵을 형성할 수 있게 해주는 펩타이드들이 SF에 풍부함을 이용하여 SF를 가수분해하여 전구체 용액에 첨가하면 펩타이드에 의한 결정핵 형성 효과가 더 클 것이라고 주장하였다. SF의 가수분해는 산가수분해를 통해 이루어졌으며 6 M HCl에 80 °C에서 6시간 동안 가수분해하였다. 가수분해한 SF 수용액으로 습식화합법을 통해 ZnO 파티클을 제조할 수 있었으며 파티클이 항균성을 가짐을 보고하였다[31].

ZnO 나노파티클은 독성이 없으며 생체적합성이 우수하다고 알려져 약물 운반체나 화장품과 같은 용도로 사용될 수 있을 것이라 기대를 받아왔었다. 하지만 표적 미생물에 대한 독성이 관찰된 연구 결과들도 존재하여 독성이 없는 ZnO 나노파티클을 생산하기 위한 방법으로 펩타이드를 템플릿으로 하여 파티클을 합성하는 방법이 보고되었다. 가수분해한 실크 수용액을 이용하여 ZnO 나노파티클을 합성하였고 초기의 연구에서는 항균성이 있는 물질[43] 제조가 목적이었으나 그 후속 연구들에서 세포적합성을 가지는 소재로 제조 가능하다는 연구 결과도 보고되었다[46, 48, 96]. 하지만 각 연구에서 가수분해하지 않은 SF 수용액을 이용한 ZnO 나노파티클을 제조하여 형태학적 구조를 비롯한 특성들을 비교하지는 않아서 SF 분자의 가수분해에 의한 효과 여부는 직접적으로 확인하기는 힘들다.

SF 분자를 이용한 산화철 나노파티클 제조 연구는 다양한 응용분야에

적용하고자 하였다. 산화철 제조 연구의 경우 ZnO 파티클 제조시 산가수분해한 SF 수용액을 이용한 연구팀의 Fe_3O_4 나노파티클을 이용한 세포적합성 평가 연구[42] 외에는 수열합성법(또는 용매열합성법)을 통해 파티클을 제조한 것이 특징이다. 이는 철 자체의 자성[39]을 이용하거나 리튬이온 전지의 음극 물질[38]로 이용하려는 등 응용하고자 하는 분야로 인한 선택으로 보인다. 이 합성법을 이용하여 산화철을 제조하려는 연구들에서 공통적으로 오토클레이브 온도가 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 인 것으로 나타났는데 이는 열에 의한 SF 분자의 변형을 고려한 것이다[40]. 그들은 이 온도가 몇몇 폴리펩티드로는 분해될 수 있지만 단일 아미노산 단위까지 분해되지는 않을 것이라는 것을 SF 분자의 TGA 분석 결과 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 이상 온도가 올라가야 질량의 급격한 감소가 일어난다는 점을 통해 주장하였다. 또한 이 연구에서 반응초기 전구체 용액에서 Fe(III) 이온이 티로신이나 다른 극성 아미노산과 상호작용하는 것으로 입자의 형성이 시작되어 오스트발트 숙성을 통해 파티클이 성장하는 것으로 Fe_3O_4 나노파티클의 형성 메카니즘을 제시하였다.

Deng 등은 뇌 MRI에 조영제로 사용하기 위한 Fe_3O_4 나노파티클 개발 연구에서 Fe_3O_4 나노파티클의 세포적합성을 높이기 위해 산가수분해한 SF 분자를 이용하였다[42]. 그들은 FeCl_2 전구체 용액에 산가수분해한 SF 수용액을 첨가하고 상온에서 5시간 반응시켜 파티클을 제조하였다. 이렇게 제조한 파티클을 세포 배양액에 분산시켜 하루 배양한 PC12 세포에 처리한 후 24시간 뒤 활성산소의 생산량을 ELISA 분석을 이용하여 측정한 결과 SF 수용액을 전구체 용액에 첨가하여 제조한 Fe_3O_4 나노파티클이 순수한 파티클에 비해 세포적합성이 더 우수하며 자력도 더 강하게 나타난다고 보고하였다.

CuO 파티클 제조에 SF 수용액을 이용한 연구에서 제시한 파티클 형

성 메카니즘은 다음과 같다[22]. 우선 SF 주쇄의 $C=O$ 와 같은 극성이 강한 부분이 Cu^{2+} 이온과의 강한 상호작용을 통해 복합체를 형성한다. 이때 수산화나트륨의 첨가로 인해, Cu^{2+} 이온은 $Cu(OH)_2$ 로 전환되며 일부 Cu^{2+} 이온은 SF 주쇄와 복합체를 형성하고 있기 때문에 SF 분자가 템플릿 역할을 하여 $Cu(OH)_2$ 구조가 나노선의 형태학적 구조를 가진다. 그 후, $Cu(OH)_2$ 복합체를 형성한 SF 사슬간 자기조립을 통하여 나노구조의 결정입자를 형성하며 동시에 $Cu(OH)_2$ 는 축합반응을 통해 물이 빠져나오며 CuO 결정구조를 형성하고 SF 분자와 복합체를 형성하지 않았던 Cu^{2+} 이온도 CuO 결정구조를 형성하여 이전에 형성된 결정입자에 연속적으로 결정화되어 아몬드 형태의 CuO 구조를 형성한다. 이 메카니즘은 요약하면 아몬드 형태의 CuO 파티클의 중심에 SF 분자가 존재하여 뼈대를 형성하고 주위의 CuO 결정입자들이 그 뼈대와 복합체를 이루고 있는 결정입자들에 접착한다는 것이다. 이는 전구체 용액내의 SF 수용액의 함량이 증가함에 따라 파티클의 길이가 짧아지는 현상을 매우 잘 설명하는 것으로 보이지만 SF 수용액이 첨가되지 않았을 경우에는 CuO 파티클이 형성되지 않거나 전혀 다른 모양으로 형성되어야 할 것으로 생각된다.

지금까지 SF를 이용하여 전이금속산화물 나노파티클을 제조하는 문헌들을 살펴보았다. 현재 활발히 연구되고 있는 전이금속들이 매우 다양하고 그 금속들간의 복합 구조도 많이 연구된다는 점을 고려해볼 때 SF 분자를 이용한 금속산화물 나노파티클 제조에 대한 연구는 초기단계라고 할 수 있다. 이에 대한 연구가 더 발전하기 위해서는 SF 분자가 존재하는 환경에서 금속산화물 나노파티클의 결정입자가 형성되고 그 입자들이 다시 응집 혹은 자기조립 되어 나노파티클을 형성해나가는 과정과 그 과정에 SF 분자가 미치는 영향에 대한 연구가 더 필요할 것으로 생각된다.

다.

2.2.1.2 실크 세리신

SS는 CaCl_2 용액을 이용하여 꽃 모양의 SS-하이드록시 아파타이트 유무기 나노복합체를 형성할 수 있음이 보고[76]되었고, 금속이온과의 상호작용을 바탕으로 중금속이온 흡착제로의 연구[76, 98]가 활발하게 진행되고 있음을 통해 금속산화물 제조에도 유용하게 사용될 수 있을 것이라 짐작된다. 최근까지 가장 다양하게 이루어진 연구는 은 나노파티클을 제조하는 연구[99, 100]이며 범위를 전이금속산화물로 한정하였을 때 관련 연구가 최근에 시작되고 있는 것으로 보인다.

앞서 언급한 SS-하이드록시 아파타이트 유무기 나노복합체를 제조하였던 연구는 제조한 복합체를 중금속 흡착에 이용하였고 동일한 연구그룹에서 유사한 방식으로 SS와 구리와와 복합체를 제조하였다[98]. Koley 등은 SS 파우더를 PBS에 용해하고 이를 CuSO_4 수용액과 혼합하여 상온에서 습식화합법을 통해 꽃 모양의 복합체를 제조하였다. 그들은 제조한 복합체의 형성과정을 SS 분자의 주쇄와 Cu^{2+} 이온이 배위결합을 통해 복합체를 형성하며 CuPO_4 결정입자가 얇은 꽃잎 형태의 나노시트를 형성하는 단계와 지속적인 핵생성과 성장을 통해 다층의 꽃잎을 형성하는 단계의 두 단계로 설명하였다. 또한 SS의 접착제와 같은(glue-like) 성질은 형성된 입자들을 함께 묶어 꽃 모양을 형성하게 하는 역할을 할 것이라 추측하였다.

Chuang 등은 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 전구체 용액에 헥사메틸렌테트라민과 SS 수용액을 첨가하고 90 °C에서 수열합성법을 이용하여 ZnO 육각 나노막대를 제조하였다. 헥사메틸렌테트라민은 전구체 용액으로부터 Zn^{2+} 이온을 보다 빠르게 해리시켜 SS와의 전기적 인력에 의한 상호작용이 일어

날 수 있게 도와주는 역할을 하며 제조된 육각 나노막대의 중심부에 SS가 존재하는 구조임을 FE-SEM 이미지를 통해 설명하였다[75]. 또한 그들은 라만분광분석 결과를 바탕으로 ZnO 육각 나노막대의 형성에 아스파르트산과 글루탐산의 COO^- 기가 중요한 역할을 했을 것이라 추측하였다.

2.2.1.3 콜라겐

동물의 피부와 뼈에 존재하는 콜라겐은 글리신, 프롤린, 하이드록시 프롤린(Gly-Pro-Hyp) 서열의 삼중 나선구조로 조립된 고분자 사슬이며, 용액 내에서 직경 1.5 nm와 길이 300 nm의 규칙적인 헬릭스 구조로 존재하며 금속 이온과 상호작용하는데 효율적인 $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$ 및 $-NH_2$ 그룹을 가지고 있어 콜라겐을 금속 나노파티클 제조 및 활용을 위한 템플릿으로 이용하고자 하는 연구들이 이루어져 왔다. 특히 콜라겐과 금속 이온의 상호작용을 이용하여 섬유상 구조를 통한 다양한 금속 나노파티클을 배열하는 연구가 지속적으로 이루어지고 있다[77, 78]. 이러한 방식을 이용하여 전이금속-콜라겐 나노구조체를 제조하고 콜라겐을 열처리를 통해 제거하면 다공성의 구조체도 얻을 수 있다. Deng 등은 콜라겐 섬유 표면과 Al^{3+} 이온의 직접적인 반응을 이용하여 알루미늄 섬유를 제조하고 열처리를 통해 다공성의 알루미늄 섬유를 얻을 수 있음을 보고하였다. 특히 그들은 식물성 탄닌을 이용하여 다중 수소결합을 통해 콜라겐이 열처리를 통해 제거되는 과정에서 알루미늄 섬유가 선형의 형태를 잃지 않도록 할 수 있었다[77]. 한편, 콜라겐의 아미노산 서열을 이용하기 위하여 콜라겐을 직접 이용하지 않고 콜라겐 유사 펩타이드를 합성하여 긴 섬유형태의 금 나노파티클 집합체를 제조하고 그 전기적 성능을 평가한 연구도 보고되었다[78].

McMaster 등의 전이금속 나노파티클의 제조과정에 콜라겐을 첨가하는 연구는 용매열합성법을 통해 이루어졌다. 기존의 연구와 같이 콜라겐을 이용하여 제조한 섬유상의 콜라겐-TiO₂ 복합체를 열처리를 통해 TiO₂ 중공 나노섬유로 제조하고 이를 160 °C에서 16시간동안 용매열합성하여 다공성의 TiO₂ 집합체를 얻고 이를 약물전달체로 응용할 수 있음을 보고하였다[79]. 콜라겐을 전이금속 나노파티클의 템플릿으로 이용한 연구는 Bhattacharya 등에 의해 보고되었다[80]. Fe₃O₄ 나노파티클 제조에 다양한 물질을 템플릿으로 이용한 이 연구에서 사용된 콜라겐 분자의 크기에 따라 형성되는 Fe₃O₄ 나노파티클의 크기가 달라지는 것을 뿐만 아니라 파티클의 자성 특성도 달라지는 것을 확인하였다. 이렇게 제조한 Fe₃O₄ 나노파티클의 자성 특성을 활용하여 MRI 촬영에 활용할 수 있음을 동물실험 결과를 통해 보고하였다.

2.2.1.4 젤라틴

콜라겐의 변성에 의한 결과물인 젤라틴은 콜라겐의 가수분해 시 삼중 나선구조의 개별 가닥이 재배열되어 아미노산의 단일 사슬로 존재하며 따뜻한 물에 용해가 가능하고 쉽게 젤을 형성할 수 있다. 젤라틴 템플릿을 이용한 금속산화물의 제조는 아미노산과 금속 이온의 상호작용에 의한 결과에 의한 영향뿐만 아니라 전구체 용액이 젤라틴에 의해 젤화되어 금속산화물 나노입자의 응집을 억제하는 영향도 끼치는 것으로 알려져 있다[81, 82]. 이러한 성질을 이용하여 Chekin 등은 Co(NO₃)₂ 전구체 용액에 젤라틴을 첨가하여 60 °C에서 수열합성법을 이용해 파티클을 제조하고 500 °C에서 열처리하여 젤라틴을 제거해 평균 직경 28 nm의 CoO 나노파티클을 제조하고 이의 이차전지 배터리용 소재로의 응용가능성을 평가하였다[81]. 한편 Oliveira 등도 젤라틴의 젤화 성질을 이용하여 줄겔

법을 통해 다공성의 Al_2O_3 , SiO_2 나노파티클을 제조할 수 있음을 보고하였다[82].

젤라틴을 가교제로 이용하여 나노입자들의 응집체를 제조하는 연구들도 보고되었다. 이 연구들에서 젤라틴은 양이온과 상호작용하기도 하고 음전하를 띄는 파티클들과 상호작용하기도 하였다. Nguyen 등은 이차전지 배터리를 소재로 응용하기 위한 Fe_2O_3 와 탄소의 복합체를 젤라틴을 이용하여 제조하였다[83]. 그들은 음전하를 띄는 cit- Fe_3O_4 파티클과 양전하를 띄는 젤라틴의 정전기적 상호작용을 통해 복합체를 제조하고 이를 질소 기체조건 하에서 열처리하여 N- Fe_2O_3 @Carbon 시료를 제조하였다. 같은 온도에서 열처리하였을 때 젤라틴과 복합체를 형성하여 열처리한 시료가 더 작은 크기의 파티클을 형성하였고 전기적 성능도 우수한 것으로 보고되었다. 철과 젤라틴의 상호작용을 이용하여 제조한 입자의 자성을 이용하여 중금속인 Cr(IV) 이온에 대한 흡착능을 평가하는 연구도 진행되었다. Chen 등의 연구에서는 전구체 용액 내에서 젤라틴의 카르복실기와 Fe^{2+} 이온의 상호작용으로 젤라틴 사슬에 Fe^{2+} 이온을 결합시키고 아민을 이용해 pH를 조절하여 젤라틴 사슬을 뭉치게 한다[84]. 이 구조체는 Cr(IV) 이온에 대한 흡착능도 우수할 뿐 아니라 자성을 가지는 것으로 나타나 흡착공정 후 파티클을 회수하는 과정을 용이하게 할 수 있다는 장점이 있는 것으로 보고되었다.

2.2.2 다당류를 이용한 금속산화물

자연계에서 다당류는 금속산화물과의 직접적인 연관성은 없지만 다당류를 금속산화물 제조에 이용하려는 연구는 다당류가 금속의 양이온과 상호작용이 가능하다는 사실에서 출발한다. 이러한 상호작용은 복합체 형성, 용매화, 수소결합을 통해 이루어지는 것으로 알려져 있으며 다당류

의 관능기나 pH 및 농도와 같은 실험조건에 따라서 달라지기도 한다 [56]. 셀룰로오스[101-104], 알지네이트[105-108], 키토산[109-113]을 이용하여 금속산화물 나노구조체를 이용하려는 연구는 대체로 다당류들을 지지체로 이용하여 금속산화물을 얻으려는 연구가 일반적이다(Table 2). 따라서 획득한 금속산화물을 2.1절에서 다루었던 파티클 형성 원리를 토대로 살펴본 연구는 찾아보기 힘들다. 하지만 금속고분자를 파티클의 형태로 제조하고 이를 이용하기 위해 다시 고정의 과정을 거쳐야 한다면 다당류를 이용해 이러한 과정을 한 번에 해결하는 것도 하나의 좋은 접근방법이 될 수 있다. 이번 절에서는 금속산화물을 제조에 다당류를 이용한 연구문헌들을 살펴보고자 한다.

2.2.2.1 셀룰로오스

셀룰로오스는 가장 널리 사용되는 다당류중 하나로 박테리아에서 동물에 이르기까지 다양한 생물체에서 발견되며 D-글루코스의 $\beta(1\rightarrow4)$ 결합으로 반복단위가 만들어진 고분자 사슬을 형성한다. 셀룰로오스의 경우 많은 연구 분야에서 다양한 형태로 이용되며 금속산화물을 제조하는 연구에서도 다양한 형태로 이용되고 있다.

일반적으로 셀룰로오스는 용매가 제한적이기 때문에 셀룰로오스 섬유 표면에 금속산화물을 형성한 후 열처리를 통해 셀룰로오스를 제거한 뒤 응용하고자하는 경우가 많다. Nair 등은 탈지면을 TiCl_4 전구체 용액에서 80 °C에서 6시간동안 오토클레이브하고 이를 다시 400, 700 °C에서 열처리하여 TiO_2 분말을 제조하였다[101]. FE-SEM을 통해 분말의 표면 구조를 살펴본 결과 면 섬유 표면에 얇은 TiO_2 결정들이 100~700 nm의 길이로 자라있는 것을 확인할 수 있었고 이를 에너지저장용 소재로서 응용가능성을 시험하였다.

Table 2. Types and applications of metal oxides fabricated using polysaccharides.

Polysaccharides	Type	Application	Ref.
Cotton wool	TiO ₂	Photocatalyst	[101]
Freeze-dried bacterial cellulose membrane	ZnO	Photocatalyst	[102]
Cotton linter pulp	Co ₃ O ₄	Li-ion battery electrode material	[103]
Cotton cellulose	CeO ₂	UV protection	[104]
Sodium alginate	CuO	–	[105]
Sodium alginate	CuO	–	[106]
Sodium alginate	CuO	Photocatalyst	[107]
Sodium alginate	CuO + Mn ₃ O ₄	Catalyst	[108]
Chitosan	Al ₂ O ₃	Catalyst	[109]
Chitosan	Al ₂ O ₃	Catalyst	[110]
Chitosan	TiO ₂	Solar cell electrode	[111]
Chitosan/PVA	ZnO	Antibacterial	[112]
Chitin nanocrystal	SiO ₂	Luminiescent material	[113]
Dextran	Fe ₂ O ₃ , CeO ₂ , CuO, ZnO	–	[114]
Agarose	ZrO, TiO ₂	Catalyst	[115]
Carrageenan	SiO ₂	Membrane for biocatalyst	[116]
Starch	ZnO	–	[117]

한편, 셀룰로오스의 섬유 구조를 이용하여 섬유의 표면에 금속산화물 나노파티클을 고정화하여 이용하려는 연구도 보고되고 있다. Chen 등은 동결건조한 박테리아 셀룰로오스 막을 다양한 농도의 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 전구체 용액에 디에틸렌글리콜과 함께 170 °C에 30분간 침지하였다가 다시 동결건조하여 박테리아 셀룰로오스 섬유 표면에 ZnO 나노파티클이 형성되도록 하였다[102]. ZnO 파티클이 가수분해를 통해 형성되고 폴리올에 의해 축합반응을 통해 박테리아 셀룰로오스와 결합하고 있음을 확인하였고 제조한 ZnO/박테리아 셀룰로오스 복합체의 광분해 특성을 메틸 오렌지를 이용하여 평가하였다.

이 밖에도 린터(linter) 펄프를 CoCl_2 전구체 용액에 침지하여 Co_3O_4 와 의 복합체를 형성[103]시키거나 전기방사하여 제조한 면 셀룰로오스 표면에 CeO_2 를 형성[104]시키는 연구들이 진행되어 각각 리튬이온전지의 전극물질과 자외선 차단물질로의 응용가능성을 살펴보았다. 셀룰로오스를 이용한 금속산화물 나노파티클의 제조 연구는 다양한 형태의 셀룰로오스의 섬유 구조 표면에 TiO_2 , ZnO, Co_3O_4 , CeO_2 와 같이 다양한 종류의 금속산화물 나노파티클을 형성에 대한 연구가 진행되었음을 알 수 있다.

2.2.2.2 알지네이트

알지네이트는 갈조류로부터 추출되며 만누론산과 굴루론산이 무작위로 배열된 고분자이며 금속이온과의 상호작용으로 3차원 구조체를 형성할 수 있는 것으로 알려져 있다. 대부분 알긴산나트륨 하이드로젤의 1가 나트륨 이온보다 다원자의 금속 이온이 더 강하게 결합 가능한 것을 이용하여 제조한다. 알지네이트를 이용한 금속산화물 제조에 대한 연구는 다양한 금속에 대해 이루어졌으며 다당류 중 구리산화물 제조 연구가

가장 활발히 진행된 물질이다. Di Renzo 등은 알긴산나트륨 하이드로젤을 이용하여 11 μm 크기의 Cu-알지네이트 비드를 제조할 수 있음을 보고하였으며[105], Horga 등은 공극도 98.2%의 Cu-알지네이트 에어로젤을 제조하였음을 보고하였다[106].

한편, 알지네이트를 이용한 금속산화물은 셀룰로오스를 이용하는 경우와 같이 섬유상의 표면에 형성되는 것이 아니라 수열합성법이나 습식화학을 이용하여 파티클 형태로 제조한 연구들이 보고되었다. Liu 등은 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 전구체 용액에 알긴산나트륨 수용액을 첨가하고 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 오토클레이브하여 수열합성법을 통해 단단한 CuO 스피어를 제조할 수 있음을 보고하였다[107]. 또한 그들은 제조한 스피어를 암모니아 용액에 담그고 재차 수열합성 반응시켜 내부가 암모니아에 의해 부식된 중공 CuO 나노스피어를 제조할 수 있었다. 이 중공 나노스피어는 메틸렌 블루를 이용한 광분해 반응에서 매우 빠른 광분해 속도를 보였다.

Behar 등은 알긴산나트륨 겔과 함께 0.1 M의 구리-망간 이온 용액을 상온에서 교반하며 반응시켜 CuO, Mn_3O_4 구조뿐만 아니라 두 가지 상이 공존하는 $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}$ 와 같은 구조를 가지는 복합 금속산화물을 제조할 수 있음을 보고하였다[108]. 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 열처리를 통해 8-61 nm의 결정크기를 가지는 구조체를 얻을 수 있었으며 이를 이용하여 촉매로서의 응용가능성을 평가하였다.

2.2.2.3 키토산

키토산은 곤충 및 갑각류의 외골격으로부터 얻을 수 있는 다당류인 키틴의 탈아세틸화에 의해 얻어지는 다당류로서 식품, 화장품, 제약과 같은 다양한 분야에 이용되고 있으며 의료용 소재로도 활발히 연구되고 있어 금속산화물의 항균성을 응용하는 방안으로 키토산과의 복합화를 제시

하는 연구도 있다[112]. 일반적으로 금속산화물 제조연구에서 키토산이 주로 이용되어 왔으나 최근에는 키토 나노결정[113]을 이용하는 연구도 찾아볼 수 있다.

키토산을 이용한 연구도 알지네이트와 같이 초기에는 금속산화물 전구체와의 혼합을 통하여 비드 및 젤 형태로 제조하려는 연구들이 보고되었다. Fajardo 등은 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 전구체 수용액을 아세트산에 용해한 키토산 용액과 섞어 시린지 펌프를 통해 암모니아수에 떨어뜨려 겔 형태의 마이크로스피어로 제조하고 이를 350, 550, 700 °C에서 열처리하여 Al_2O_3 구조체를 얻었다[109]. Kadib 등에 의한 연구에서는 Al_2O_3 구조체를 얻기 위하여 전구체 용액과 젤 형태의 키토산 마이크로스피어 각각 제조한 후 섞어 48시간동안 교반한 후 550 °C에서 열처리하였다[110].

알지네이트 이용 사례와 유사한 연구는 이후에도 이어져 전구체 용액에 키토산을 첨가하여 용매열합성법을 통해 금속산화물 파티클을 제조한 연구 결과가 보고되었다. Matos 등은 에탄올을 용매로한 티타늄 전구체 용액을 제조하고 여기에 키토산을 첨가한 후 175 °C에서 16시간동안 용매열합성을 하여 얻은 복합물질을 550 °C에서 열처리하여 중공 TiO_2 스피어를 얻었다[111]. 또한 중공 TiO_2 스피어의 전기화학적 특성을 밝히고 태양전지로의 응용가능성을 평가하였다.

2.2.2.4 기타 다당류

지금까지 살펴본 셀룰로오스, 알지네이트, 키토산 이외에도 텍스트란[114], 아가로스[115], 카라지난[116], 전분[117]과 같은 다양한 종류의 다당류들이 금속산화물 제조와 관련한 연구에 이용되었다. 셀룰로오스를 지지체 삼아 그 표면에 금속산화물을 형성시켜 셀룰로오스의 표면 구조를 그대로 이용하려고 하였던 앞의 연구 사례와 유사하게 텍스트란을 지

지체로 삼아 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 와 같이 다양한 금속 전구체와 반응시킨 후 이를 동결건조시켜 마이크로 크기의 공극이 형성된 스펀지의 표면에 각각의 나노파티클이 형성되어 있는 구조의 금속산화물-다당류 복합체를 제조하였다[114]. 또는 알긴산나트륨 젤을 이용한 방법과 유사하게 아가로스 하이드로젤을 $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 전구체 용액에 18시간 동안 담귀서 젤에 전구체가 스며들게 한 다음 용매를 교환하여 전구체들의 반응을 일어나게 한 후 500, 600 °C에서 열처리하여 공극이 있는 금속산화물 구조체를 얻거나[115], 카라지난 젤과 실리카의 전구체를 이용하여 SiO_2 결정구조가 형성된 분리막을 얻기도 하였다[116].

한편, 다당류를 이용한 금속산화물 연구문헌에서 드물게 습식화합법을 이용해 파티클을 제조하여 특성을 평가하여 다당류가 파티클의 결정구조 형성이 미치는 영향을 살펴본 연구가 전분과 셀룰로오스를 이용하여 이루어진 것을 확인하였다[117]. Ibupoto 등은 아세트산을 용매로 한 아연 전구체 수용액에 전분과 셀룰로오스를 첨가하여 ZnO 나노파티클을 제조하는 연구를 수행하였다. 다당류를 첨가하지 않은 경우 ZnO 스피어가 제조되는 것과 다르게 다당류를 첨가하였을 때 ZnO 나노막대가 만들어짐을 확인하였고 전분과 셀룰로오스가 템플릿 역할을 할 것이라고 추측하였다.

이상에서 다당류를 이용한 금속산화물 제조 연구들을 살펴보았다. 다당류인 글루코스를 전구체 용액에 첨가하여 금속산화물 나노파티클을 제조하는 연구도 활발한 가운데 고분자인 다당류를 이용함으로써 자연에서 유래한 고분자 소재의 응용성을 높이고자하는 연구들이 진행되고 있었다. 하지만 금속산화물-다당류 복합체를 형성하는 연구들이 주를 이루었으며 금속산화물 파티클 형성과정에 대한 메카니즘 연구는 아직 많이 이

루어지지 않은 것으로 보였다. 다양한 종류의 다당류가 금속산화물 나노
파티클 형성이 미치는 영향과 그 원리에 대해 좀 더 자세한 연구가 이루어진다면 다당류를 이용한 파티클 형성 연구뿐만 아니라 금속산화물과의
복합체 형성에 대한 연구에도 많은 도움이 될 것이라고 생각된다.

2.3 구리 기반의 나노입자 광촉매

구리는 주기율표상의 3d 전이금속이며 흥미로운 물리화학적 특성을 가지고 있다. 구리 기반 물질은 다양한 산화상태로 존재가 가능하며 다양한 반응을 촉진할 수 있다. 독특한 특성으로 인해 구리 기반의 나노파티클 촉매는 유기전환, 전기분해용 촉매뿐만 아니라 광촉매 분야에서도 많은 응용 가능성이 보고되고 있다[1].

1972년 Fujishima와 Honda에 의해 TiO_2 전극에서 광촉매에 의해 유도되는 분해현상이 발견된 이후로 이를 다양한 분야에 적용하기 위한 광촉매 연구가 진행되어 왔다[118]. 구리 기반의 나노입자는 독특한 물리화학적 특성으로 인해 물에서의 수소발생, CO_2 감소, 광촉매 자체정화, 플라스몬 유도 유기전환과 같은 다양한 광촉매 분야에 이용될 수 있다. 이러한 광촉매의 성능은 염료를 이용한 광분해 효과를 평가함으로써 예측할 수 있다. 염료를 이용한 광분해 실험은 색이 없어지는 것을 관찰하며 파티클의 광분해 성능을 쉽게 평가할 수 있는 방법일 뿐 아니라 벤젠링을 가지고 있는 물질인 염료를 이용하여 광분해 성능을 평가함으로써 실제 오염물에 대한 파티클의 광분해 성능을 예측해 볼 수도 있다는 장점이 있다. 여기에서는 광촉매 반응의 원리에 대해 먼저 간단히 살펴보고 구리 기반 나노입자를 이용한 염료의 광분해 연구 문헌을 정리해 보고자 한다.

2.3.1 광촉매 반응의 원리

금속산화물 나노파티클의 광촉매 반응은 Figure 1에 나타난 바와 같이 외부에서 빛 에너지를 받으면서 시작되며 일반적으로 염료 오염물질의 광분해에 대한 금속산화물의 촉매 활성은 전하 운반체의 발생, 전하

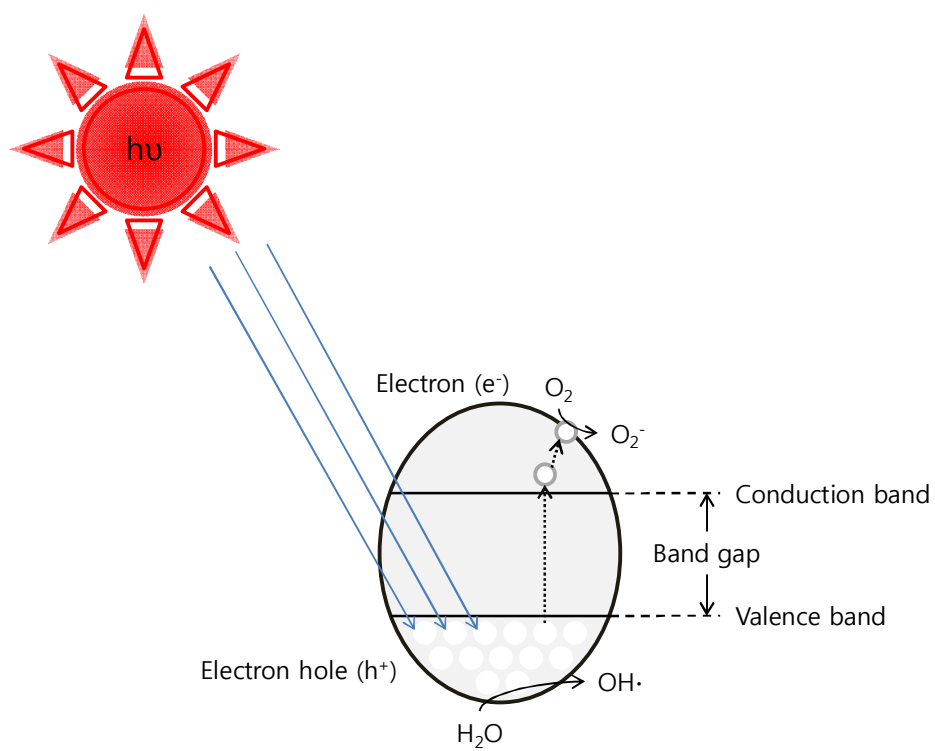
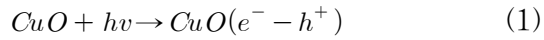
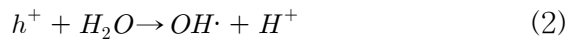


Figure 1. Photocatalyst principle of metal oxide nanoparticle.

운반체의 트래핑, 전하 운반체의 재조합, 염료 오염물질의 분해의 순서로 이루어지는 것으로 알려져 있다[119]. 전자의 에너지는 연속적이지 않기 때문에 외부로부터 받은 에너지가 가전자대(valence band)와 전도대(conduction band)의 차이인 밴드갭 이하라면 전자는 다시 가전자대로 돌아가게 되어 아무런 반응이 일어나지 않는다. 나노파티클 내부의 전자가 받은 에너지가 밴드갭 이상의 에너지라면 전하 운반체가 발생하게 되며 이때 전자는 전도대로 여기되어 전자(e^-)-정공(h^+) 쌍이 생긴다.



전도대의 정공은 전자공여체(염료 수용액을 이용한 광분해 실험일 경우 물 또는 OH^- 이온)와 반응하여 강한 수산화라디칼(OH^\cdot)을 형성하고, 가전자대에 여기된 전자는 전자수용체(O_2)와 반응하여 초산화물 음이온($O_2^{\cdot-}$)으로 만든다.



위와 같은 라디칼의 형성은 전자와 정공을 트래핑하여 다시 재조합되는 것을 방지한다. 전자와 정공을 트래핑하지 못하고 광촉매의 내부 혹은 표면에서 전하 운반체의 재조합이 일어나면 부산물로 열이 방출된다. 유기 오염물질의 광분해는 반응식 (1)-(5)에서 형성된 정공과 OH^\cdot , HO_2^\cdot , $O_2^{\cdot-}$ 라디칼과 같은 반응성이 높은 중간체와의 반응에 의해 발생한다. 이

렇게 반응이 지속적으로 일어나면 유기 오염물의 광분해로 인한 최종 생성물은 물과 이산화탄소가 된다.

2.3.2 구리산화물 광촉매의 염료 광분해

2.3.1절의 광촉매 반응을 위하여 광촉매가 굳이 산화물일 필요는 없으며 오히려 순수한 산화물보다 서로 다른 금속들 사이의 복합체를 제조하여 광촉매로서의 성능을 평가하는 연구들도 활발하게 진행되고 있다. 하지만 이 절에서는 본 논문에서 제조하는 구리산화물 광촉매의 응용가능성을 살펴보는 측면에서 구리산화물을 이용한 광촉매 연구 문헌을 살펴보고자 한다. 특히 본 논문에서 제조한 SF/CuO 나노파티클의 광촉매 성능과 비교해보기 위하여 각 문헌에서 실시한 광촉매 성능평가의 실험조건과 염료의 광분해에 소요된 시간들을 살펴보고자 한다(Table 3). 특히 각 문헌의 실험 조건에서 사용된 염료의 농도 및 부피를 염료의 질량으로 환산하여 사용된 파티클의 질량과 비교하였다. 이렇게 사용한 염료/파티클의 단순 질량 비교로 직접적인 비교는 어렵겠지만 본 논문에서 제조한 SF/CuO 나노파티클의 광촉매로서의 성능을 어느 정도 가늠해 볼 수는 있을 것이다.

Kumar 등은 습식화학법을 이용하여 제조한 Cu_2O 나노파티클의 광분해 성능 평가를 위해 메틸렌 블루를 이용한 광분해 평가를 실시하였다 [24]. 10 ppm 농도의 메틸렌 블루 50 ml에 제조한 Cu_2O 파티클 25 mg을 첨가하여 가시광선 영역의 빛을 이용한 광분해능 평가를 실시하였다. 실험에 이용된 메틸렌 블루의 양을 계산하면 0.8 mg이며 광분해 2시간 후에 처음 농도의 40% 정도의 농도가 되었을 때 분해가 평형에 이른 것으로 나타났다. 습식화학법을 이용하여 제조한 Cu_2O 나노파티클의 염료 광분해 실험을 실시한 다른 문헌들에서는 0.3 mg의 메틸렌 블루를 분해

Table 3. List of experimental methods and conditions for evaluating photodegradation activity of Cu_xO ($x = 1$ or 2) nanoparticle using organic dyes.

Type	Synthesis method	Dye	Calculated condition (mass of dye/ photocatalyst)	Degradation time (h)	Ref.
Cu_2O	Wet-chemical	MB	0.8mg/25mg	2 (remain 40%)	[24]
Cu_2O	Wet-chemical	MB	0.3mg/30mg	5	[15]
Cu_2O	Wet-chemical	MB MO	0.6mg/10mg	3 (remain 70%) 3	[32]
Cu_2O	Wet-chemical	CR MO	0.5mg/5mg	2	[120]
CuO/GO	Wet-chemical	CR	0.02mg/3mg	12	[121]
		MB	0.01mg/3mg	4	
		AB	0.02mg/3mg	10	
		CBB	0.02mg/3mg	4	
CuO	Hydro-thermal	RhB	0.24mg/20mg	2	[53]
$\text{Cu}_2\text{O/rGO}$	Solvo-thermal	MB	0.42mg/10mg	2 (remain 40%)	[13]
CuO/rGO				2	

MB = Methylene blue, MO = Methyl orange, CR = Congo red, AB = amidoblack 10B, CCB = coomassie brilliant blue, RhB = Rhodamine B

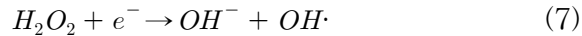
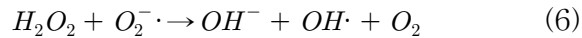
하는 실험에 파티클 30 mg을 첨가하여 5시간 후 염료가 완전히 분해되는 것으로 나타났고[15], 0.6 mg의 메틸렌 블루를 분해하기 위해 파티클 10 mg을 첨가하여 3시간 후에도 처음 농도의 약 70% 정도가 남아있는 반면 같은 조건에서 메틸 오렌지를 분해하였을 경우에는 3시간 후에 완전히 분해되었음을 보고하기도 하였다[32]. 그들은 메틸 오렌지는 음이온 염료이며 메틸렌 블루는 양이온 염료임을 통해 광촉매 반응은 제조한 Cu_2O 파티클의 결정구조를 통해 이루어지지만 파티클의 표면 성질에 따라 분해능의 차이가 크게 나타날 수 있음을 확인하였다.

제조한 구리산화물 나노파티클의 광분해 성능의 범용성을 확인하기 위하여 다양한 물질을 이용하여 살펴보기도 하였다. Jing 등은 습식화학법을 이용해 Cu_2O 나노결정을 제조하고 다양한 오염물에 대한 나노결정의 광분해 성능을 평가하기 위하여 자연환경에서 동식물의 분해에 의해 발생하는 물질 중의 하나인 부식산(humic acid)을 비롯하여 콩고 레드, 메틸 오렌지, 테트라사이클린과 같은 다양한 물질들을 이용하였다[120]. 광분해 실험에 이용한 염료 물질의 양은 0.5 mg이었으며 사용한 Cu_2O 나노파티클의 양은 5 mg이었다. 실험 결과 콩고 레드는 2시간 만에 완전히 분해되었고 메틸 오렌지도 초기 농도의 10%까지 분해되는 것으로 매우 빠른 광분해능을 보였다.

다양한 염료를 이용한 광분해 실험을 실시한 또 다른 연구에서는 그래핀 산화물에 고정화 한 CuO 나노침(nanoneedle)을 광촉매로 이용하였다[121]. 10^{-5} M의 각 염료 3 ml에 제조한 CuO 나노침과 그래핀 산화물의 복합체 5 mg을 넣고 분해능을 평가한 결과 분해에 걸리는 시간이 메틸렌 블루의 4 시간부터 콩고 레드의 12시간까지 염료별로 다양한 것으로 나타났다. 이들은 광분해 실험에 사용하였던 복합체의 광분해 실험 전후의 표면적을 BET 비표면적 계산을 통해 비교해 본 결과 메틸렌 블

루 실험에 이용하였던 그래핀 산화물-CuO 나노침 복합체의 비표면적이 가장 많이 감소한 것으로 나타났다. 이들은 그래핀 산화물-CuO 나노침 복합체 표면 공간의 크기가 메틸렌 블루를 흡착하기 가장 적절한 크기이기 때문이라고 해석하였다.

한편, 광분해능 평가 실험에서 나노파티클과 염료 이외에 과산화수소를 첨가하여 평가하기도 한다. 이는 광분해 조건에서 과산화수소가 빛으로부터 직접 혹은 전자와의 반응이나 식 (4)에서 형성된 $O_2^{\cdot-}$ 라디칼과의 반응을 통해 라디칼을 형성하여 광분해 반응을 더욱 빠르게 진행할 수 있도록 할 수 있기 때문이다.



Wang 등은 수열합성법으로 제조한 CuO 나노파티클을 이용한 로다민 B 광분해 실험에 5 ml의 과산화수소를 첨가하여 실시한 결과 10^{-5} M의 로다민 B 수용액 50 ml을 CuO 나노파티클 20 mg으로 광분해하는데 2 시간이면 충분하다고 보고하였다[53]. 또한 Choi 등의 연구에서도 구리산화물과 환원그래핀 산화물의 복합체로 메틸렌 블루를 광분해하는 실험에서 과산화수소를 첨가하여 실시하였다[13]. 2.23×10^{-5} M의 메틸렌 블루 50 ml과 물 10 ml에 분산시킨 복합체 10 mg을 섞고 과산화수소 2 ml을 첨가하여 광분해 실험을 실시하였을 때 CuO-환원그래핀 산화물 복합체의 광분해 속도가 가장 빠른 것으로 나타났으며 2시간이면 메틸렌 블루가 완전히 분해되는 것으로 나타났다.

지금까지 구리산화물 나노파티클을 이용하여 염료의 광분해를 통해

광촉매 성능을 평가한 문헌들을 살펴보았다. 이를 통해 제조된 파티클의 결정구조 뿐만 아니라 표면의 성질 및 표면 구조에 따른 염료와의 상호 작용에 따라 광촉매 성능이 달라질 수 있음을 알 수 있다.

3. 재료 및 방법

3.1 재료

SF/CuO 나노파티클을 제조하기 위해 템플릿으로 사용한 SF는 의료용 누에고치 생산을 위해 청정시설을 갖춘 영덕 태양농장에서 사육한 *Bombyx mori* 누에고치를 농촌진흥청에서 공급받아 추출하여 사용하였다. 누에고치의 정련과 용해를 위해 사용된 올레산나트륨(sodium oleate)은 Tokyo Chemical Industry (Tokyo, Japan)에서, 탄산나트륨은 Daejung (Siheung, South Korea), 브롬화리튬(lithium bromide, LiBr)은 Kanto Chemical Co. (Tokyo, Japan)에서 구매하였다. SF/CuO 나노파티클 합성을 위한 전구체 용액 제조에 사용된 아세트산 구리(Copper (II) acetate monohydrate, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)는 Duksan Pure Chemical Co. Ltd (Ansan, South Korea), 도데실황산나트륨(Sodium dodecyl sulfate, SDS)과 수산화나트륨은 Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구매하였다. 이 외의 시약들은 모두 Sigma Aldrich에서 구매하여 사용하였다.

3.2 실험방법

3.2.1 실크 피브로인 수용액 제조

전구체 용액에 첨가할 SF 수용액을 제조하기 위하여 먼저 60 °C 오븐에서 충분히 건조시킨 *Bombyx mori* 누에고치를 비누소다법을 이용하여 정련해 SS를 누에고치로부터 제거하였다. 0.3% (w/v)의 올레산나트륨과 0.2% (w/v) 탄산나트륨 수용액에 고치를 욕비 1:10으로 넣고 100 °C에서 1시간 동안 삶았다. 삶은 고치를 증류수에 반복 수세하여 세리신을 완전히 제거하고 건조시켰다.

정련한 고치를 60 °C의 9.3 M 브롬화리튬 수용액에 1시간동안 용해시키고 이를 셀룰로오스 아세테이트 투석막(MWCO: 12-14 kDa)에 담아 증류수에 3일간 투석한 후 얻은 SF 수용액을 3000G에서 3분간 원심분리하여 불순물을 침전시키고 그 상층액을 취하였다. 이렇게 얻은 SF 수용액의 농도를 수분분석기(Moisture Analyzer, MB45, OHAUS, Germany)를 이용하여 측정하고 1% (w/v)로 희석하여 4 °C에 보관하였다가 사용하였다.

3.2.2 SF/CuO 나노파티클의 합성

SF/CuO 나노구조 파티클 합성을 위한 전구체 용액을 제조하기 위하여 0.1 M 아세트산 구리 수용액, 0.6 M SDS 수용액, 1% (w/v) SF 수용액, 1.0 M 수산화나트륨 수용액을 먼저 준비하였다. 증류수에 준비한 시약들을 일정량씩 위에 나열한 차례대로 첨가하여 수용액 기반의 전구체 용액을 제조하였다(Table 4). 전구체 용액에 첨가된 SF 수용액의 첨가량에 따른 CuO 나노파티클의 구조 및 성능평가를 고찰하기 위하여 전구체 용액 10 ml당 사용한 아세트산 구리, SDS 및 수산화나트륨 수용액

Table 4. Sample ID and synthesis conditions of 10 ml of SF/CuO precursor solution.

Sample ID	dH₂O (ml)	Cu(CH₃COO)₂ (0.1 M) (ml)	SDS (0.6 M) (ml)	NaOH (1.0 M) (ml)	SF solution (1%, w/v) (ml)	Reaction Time (h)
SF0	8.82	0.5	0.5	0.18	0	18
SF0.1	8.72	0.5	0.5	0.18	0.1	18
SF0.5	8.32	0.5	0.5	0.18	0.5	18
SF0.5_no_SDS	8.82	0.5	0	0.18	0.5	24
SF1.0	7.82	0.5	0.5	0.18	1.0	18
SF1.5	7.32	0.5	0.5	0.18	1.5	18
SF2.0	6.82	0.5	0.5	0.18	2.0	18

의 양은 각각 0.5, 0.5, 0.18 ml로 고정하여 첨가하고 SF 수용액의 양은 0~1.5 ml 범위에서 첨가하였다. 각 시료는 SF_x라고 명명하였으며 여기서 x는 전구체 용액 10 ml당 첨가한 SF 수용액의 양(ml)을 의미한다. 제조한 전구체 용액을 60 °C 오븐에서 18시간동안 반응시킨 후 상층액을 제거하고 침전물을 얻었으며 이를 증류수와 에탄올로 반복 수세하고 진공오븐에 건조하여 최종 SF/CuO 나노파티클을 얻었다. 건조한 나노파티클의 질량을 측정하고 전구체 용액에 들어간 Cu²⁺이온이 모두 CuO가 되었다고 가정하였을 때의 질량을 기준으로 식 (9)를 이용하여 수율을 계산하였다.

$$Yield(\%) = \frac{w_{SF/CuO}}{w_{CuO} + w_{SF}} \times 100 \quad (9)$$

여기서 w_{CuO} 는 0.05 mM의 CuO의 질량, w_{SF} 는 전구체 용액에 포함된 SF 분자의 질량이며 $w_{SF/CuO}$ 는 제조된 SF/CuO 나노파티클의 질량이다.

또한 나노파티클 제조시 SDS 첨가에 따른 영향을 살펴보기 위하여 SF0.5 파티클 전구체 용액 제조시 SDS 수용액을 첨가하지 않고 전구체 용액을 제조하여 60 °C 오븐에서 24시간동안 반응시킨 후 위와 동일한 방법으로 파티클을 얻고 SF0.5_no_SDS라고 명명하였다.

그리고 반응시간에 따른 SF/CuO 나노파티클의 형태학적 구조 및 CuO 결정구조 형성과정을 살펴보기 위하여 위와 같은 합성조건으로 전구체 용액을 제조하고 60 °C에서 1, 3, 6, 12시간동안 반응을 진행시킨 후 원심분리 및 수세를 거쳐 진공오븐에 건조하여 파티클을 얻었다.

3.2.3 SF/CuO 나노파티클의 구조 분석

3.2.3.1 주사전자현미경

나노파티클의 형태학적 구조는 파티클이 제조되는 조건에 따라 달라지며 이는 파티클 형성과정을 이해하는 중요한 단서가 된다. 따라서 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 첨가량과 반응시간에 따른 SF/CuO 나노파티클의 형태학적 구조 특성을 분석하여 파티클 형성에 SF 분자가 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 전계방출 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, SUPRA 55VP field emission scanning electron microscope, Zeiss, Oberkochen, Germany)을 이용하여 20 kV의 전압에서 제조한 SF/CuO 파티클의 형태학적 구조를 관찰하였다. 준비한 SF/CuO 시료에 금박코팅한 후에 분석을 수행하여 이미지를 얻었으며 제조한 SF/CuO 파티클의 너비와 길이를 이미지 프로그램 소프트웨어를 이용하여 측정하고 너비, 길이, 종횡비의 평균값 및 표준편차를 계산하였다. 또한 제조한 CuO 파티클이 타원체라고 가정하고 측정한 너비와 길이를 이용해 SF 첨가에 따른 파티클의 표면적 변화를 살펴보았다.

3.2.3.2 X-선 회절

단사정계의 CuO 결정구조가 형성되었는지 살펴보기 위하여 Cu K_α의 X-선을 이용한 고해상도 X-선 회절(High resolution X-ray diffraction, HRXRD, Bruker D8 DISCOVER X-ray diffractometer, Bruker, Billerica, MA, USA)분석을 통해 제조한 SF/CuO 파티클의 결정구조 특성을 관찰하였다. 또한 6시간 반응시킨 후 제조한 SF0, SF0.1 파티클과 SF_no_SDS 파티클도 X-선 회절 분석을 통해 반응시간과 전구체 용액에 첨가한 SDS 수용액이 결정구조 형성에 미치는 영향을 살펴보았다.

X-선 회절 분석 결과를 바탕으로 Bragg's law를 이용하여 각 피크에 해당하는 면간격(interplanar spacing, d)값을 계산하였다. 계산한 d 값을 이용하여 단사정계의 격자상수(lattice parameter)를 다음 식을 통해 계산하였다.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac} \right) \quad (10)$$

여기서 a , b , c 는 각 축의 길이, α , β , γ 는 축간의 각이며, h , k , l 은 밀러지수(Miller indices)이다.

3.2.3.3 적외선분광분석

고해상도 X-선 회절 방법을 통해서 분석한 SF/CuO 파티클의 결정구조를 재확인하고 파티클 내 SF의 존재 여부를 관찰하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광분석기(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR, NICOLET iS5 spectrometer, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)를 이용하여 분석하였다. 이를 위해 브롬화칼륨과 SF/CuO 파티클을 혼합하여 펠릿으로 제조하였으며 4000-400 cm^{-1} 의 범위에서 측정하였다.

3.2.3.4 투과전자현미경

고해상도 투과전자현미경(High resolution transmission electron microscopy, HRTEM, JEM-3010 high resolution transmission electron microscope, JEOL, Tokyo, Japan)을 이용하여 가속전압 300 kV에서 제조한 SF/CuO 파티클들의 결정구조를 관찰하였다. HRTEM 이미지에서 관

찰되는 격자간격을 통해 형성된 파티클이 CuO의 결정구조를 가지고 있음을 재확인하고 각 파티클들이 CuO 나노막대로 이루어져 있음을 확인하고자 하였다. 또한 이미지 프로그램 소프트웨어를 이용하여 각 SF/CuO 나노파티클을 구성하고 있는 나노막대의 평균 너비를 측정하였다.

3.2.3.5 소각 X-선 산란분석

소각 X-선 산란분석기(Small angle X-ray scattering system, SAXS, Bruker D8 DISCOVER X-ray diffractometer, Bruker, Billerica, MA, USA)를 Cu K α X-선을 이용하여 2 θ 범위 0.3~9° 범위에서 0.02° 간격으로 측정하였다. 이를 통해 제조한 SF/CuO 나노파티클을 구성하고 있는 결정입자들 사이의 정보를 얻고 이와 함께 다른 분석 결과들을 토대로 각 SF/CuO 파티클의 결정입자가 어떻게 파티클을 이루고 있는지를 추측하였다.

3.2.3.6 X-선 광전자 분광분석

전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 양에 따른 SF/CuO 나노파티클 표면의 원소 변화를 분석하여 파티클의 염료 흡착 및 광분해능과의 관계를 고찰하고자 하였다. 이를 위해 X-선 광전자 분광분석기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, K-Alpha X-ray Photoelectron System, Thermo Fisher Scientific, Cramlington, Northumberland, UK)를 이용하여 Al K α ($h\nu=1486.6$ eV) 단색광의 X-선원을 사용하였으며 0.08~1199.08 eV 범위를 1.00 eV 간격으로 survey scan 하였다. 고해상도의 XPS 스펙트럼은 C1s의 전자결합에너지인 284.6 eV를 기준으로 하여, N1s (389.08~410.98 eV), O1s (521.98~540.28 eV), Cu2p (925.38~

969.98 eV)를 0.1 eV 간격으로 분석하였다.

3.2.4 SF/CuO 나노파티클의 성질 측정

3.2.4.1 열중량분석

SF/CuO 파티클내 SF 분자의 존재여부를 간접적으로 관찰하기 위하여 열중량분석기(Thermo gravimetric analyzer, TGA, Discovery TGA, TA Instrument, New Castle, DE, USA)를 이용하여 제조한 나노파티클의 열적 특성을 분석하였다. 분당 10 °C의 속도로 600 °C까지 온도를 상승시키며 질량 변화를 관찰하였다. 측정한 중량감소 곡선을 통해서 SF/CuO 파티클 내의 SF 분자 및 Cu(OH)₂ 구조의 함량을 간접적으로 계산하였다.

3.2.4.2 밴드갭 에너지

제조한 SF/CuO 파티클의 밴드갭 에너지를 계산하여 SF 함량에 따른 광분해능의 변화여부를 확인하기 위하여 자외선-가시광선 분광분석기(Ultraviolet-visible spectrometer, UV-vis spectrometer, Cary300 UV-visible spectrometer, Varian, Palo Alto, CA, USA)를 고체 셀을 이용하여 200-800 nm 파장 범위에서 측정하였다. 측정한 결과를 식 (11)와 같은 Kubelka-Munk 방정식을 이용하여 파티클의 밴드갭 에너지를 계산하였다[122].

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (11)$$

여기서, R 은 반사율, $F(R)$ 은 K-M 함수 또는 재발산(re-emission) 함수

라고 하며 흡광계수 α 에 비례한다. 또한 E 는 측정된 파장을 바탕으로 식 (12)을 이용하여 계산하였다.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (12)$$

여기서 h 는 플랑크 상수, c 는 빛의 속도, λ 은 파장이다. 식 (12)을 이용하여 계산한 E 의 단위는 줄(J)이며 $1\text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} J$ 임을 이용하여 전자볼트(eV) 단위의 E 로 계산하였다. 계산 결과를 $[F(R)E]^2$ 와 $E(\text{eV})$ 를 축으로 하는 그래프로 나타내고 이를 선형 근사하여 제조한 SF/CuO 파티클의 밴드갭 에너지를 계산하였다.

3.2.4.3 표면전하 및 유체역학적 직경

제조한 SF/CuO 파티클의 수중환경에서의 표면전하와 입자크기가 콩고 레드 및 메틸렌 블루의 흡착 및 광분해능에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 제조한 나노파티클 10 mg을 30 ml의 증류수에 넣고 15 분간 음파처리를 통해 분산시킨 후 제타사이저(Malvern NanoZS90 zetasizer, Malvern Instruments, Malvern, England)를 이용하여 SF/CuO 파티클의 제타전위(zeta potential)와 제타사이즈를 측정하였다. 여기서 제타사이즈는 제타사이저의 동적광산란(Dynamic Light Scattering)을 이용한 입자의 브라운운동의 속도 측정을 통해 이루어지는 수중환경에서의 입자크기를 의미한다.

3.2.5 SF/CuO 나노파티클의 광분해능 평가

제조한 SF/CuO 나노파티클의 광촉매로서의 성능을 평가하기 위하여

염료의 분해에 의한 흡광도 감소를 이용한 광분해 실험을 실시하였다. 5 mg의 SF/CuO 나노파티클을 40 mg/L 농도의 콩고 레드 수용액 20 ml에 넣고 교반하며 분산액에 할로이드 램프(HL-250, Amscope, Irvine, CA, USA)를 비취주어 광분해가 일어나도록 하였다. 또한 콩고 레드의 농도 감소가 광분해에 의한 것인지 확인하기 위하여 빛을 차단한 채 SF/CuO 나노파티클/콩고 레드 분산액을 교반하여 광분해가 일어나지 않는 상황에서의 콩고 레드의 농도 감소도 살펴보았다. 30분 간격으로 분산액 1 ml을 추출하여 분산액 내에 분산되어 있는 파티클을 3,000 rpm에서 3분간 원심분리하여 침전시키고 상층액의 콩고 레드 농도를 마이크로 플레이트 리더(microplate reader, Synergy HT, Bio-Tek instruments, Winooski, VT, USA)를 이용하여 500 nm의 흡광도로부터 계산하였다. 각 시간별 콩고 레드의 상대농도를 다음의 식 (13)를 이용하여 계산하였다.

$$\text{relative concentration (\%)} = \frac{c_t}{c_0} \times 100 \quad (13)$$

여기서 c_0 와 c_t 는 각각 초기농도 및 시간 t 에서의 농도이다. 시간 t 에서 SF/CuO 파티클에 흡착된 콩고 레드의 양 q_t (mg/g)를 다음의 식 (14)를 이용하여 계산하였다.

$$q_t = \left(\frac{c_t V}{m} \right) \quad (14)$$

여기서, V 는 용액의 부피(L)이며, m (g)은 SF/CuO 파티클의 질량이다. 평형흡착량 q_e (mg/g)도 평형농도 c_e (mg/L)를 이용하여 같은 식에 의해

계산하였다.

3.2.5.1 흡착능 측정

SF/CuO 파티클을 이용한 염료의 광분해 실험에서 염료의 파티클 표면의 흡착에 의해서도 염료의 농도가 감소하기 때문에 SF/CuO 파티클의 보다 정확한 광분해능 평가를 위하여 각 파티클의 흡착능을 평가할 필요가 있다. 제조한 SF/CuO 파티클의 흡착능 평가를 위해 먼저 10, 20, 40, 60, 80 mg/L의 콩고 레드 수용액을 준비하였다. 5 mg의 SF/CuO 파티클을 20 ml의 콩고 레드 수용액에 넣고 광분해 효과를 배제하기 위하여 빛이 통하지 않는 상자 속에서 교반을 통해 분산시키면서 흡착능을 평가하였다. 1시간 간격으로 분산액 1 ml을 추출하여 분산액 내에 분산되어 있는 파티클을 3,000 rpm에서 3분간 원심분리하여 침전시키고 상층액의 콩고 레드 농도를 마이크로 플레이트 리더를 이용하여 500 nm의 흡광도로부터 계산하였다. 콩고 레드의 상대농도 및 흡착된 콩고 레드의 양 q_t (mg/g)을 식 (13)과 (14)를 이용하여 계산하였다.

또한 SF/CuO 나노파티클의 메틸렌 블루의 흡착능 평가를 위해서 25 mg/L의 메틸렌 블루 수용액을 준비하고 수용액 20 ml에 SF/CuO 파티클 5 mg을 첨가하여 1시간 간격으로 분산액 1 ml을 추출하여 분산액 내에 분산되어 있는 파티클을 3,000 rpm에서 3분간 원심분리하여 침전시키고 상층액의 메틸렌 블루 농도를 마이크로 플레이트 리더를 이용하여 664 nm의 흡광도로부터 계산하였다. 또한 식 (13)와 (14)을 이용하여 q_t 및 q_e 를 계산하였다.

3.2.5.2 광분해능 측정

나노파티클의 콩고 레드 광분해능 평가를 위하여 제조한 SF/CuO 파

티클 5mg을 40 mg/L 농도의 콩고 레드 수용액 20 ml에 분산시키고 빛이 통하지 않는 상자에서 12시간동안 교반하여 파티클의 콩고 레드 흡착이 평형에 이르도록 한다. 그 후 분산액을 계속 교반하며 할로이드 램프를 비춰주어 광분해가 일어나도록 하였다. 1시간 간격으로 분산액 1 ml을 추출하여 분산액 내에 분산되어 있는 파티클을 3,000 rpm에서 3분간 원심분리하여 침전시키고 마이크로 플레이트 리더를 이용하여 500 nm의 흡광도를 측정하였다.

또한 SF/CuO 나노파티클의 메틸렌 블루 광분해능을 평가하기 위해 25 mg/L의 메틸렌 블루 수용액 20 ml에 SF/CuO 파티클 5 mg을 첨가하여 빛이 통하지 않는 상자에서 4시간동안 교반하여 파티클의 메틸렌 블루 흡착이 평형에 이르도록 한다. 그 후 콩고 레드와 같은 방법으로 1시간 간격으로 분산액을 추출하여 파티클을 침전시키고 마이크로 플레이트 리더를 이용하여 664 nm의 흡광도를 측정하였다.

측정한 흡광도를 식 (13)를 이용하여 각 시간별 염료의 상대농도를 계산하였다. 이 때 각 염료의 상대농도는 흡착 및 광분해 과정을 거친 후의 상대농도이므로 식 (14)을 이용하여 흡착 및 광분해를 통해 제거된 염료의 총량을 계산하였다. 각 시간별 제거된 염료의 총량에서 평형흡착량을 빼 각 파티클의 시간별 광분해량을 계산하였다.

3.2.5.3 흡착 및 광분해 거동 평가

SF/CuO 나노파티클의 흡착 및 광분해 반응은 시간의 흐름에 따라 변화하는 모습을 보였다. 흡착 및 광분해 거동 분석을 위하여 유사일차반응(pseudo-first-order)과 유사이차반응(pseudo-second order) 운동모델을 이용하여 파티클의 흡착능 및 광분해능 평가 결과를 분석하였다. 유사일차반응 운동속도 식은 식 (15)와 같이 표현되다.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k}{2.303}t \quad (15)$$

여기서, $k(\text{h}^{-1})$ 은 평형 속도상수의 계산값이다. 이렇게 얻은 평형 속도상수를 이용하여 이론적인 평형 흡착량 또는 평형 광분해량을 계산하고 실험값과 유사한가를 확인하여 SF/CuO 나노파티클의 흡착 및 광분해 거동이 유사일차반응 운동모델에 잘 맞는지 비교해 보았다.

또한 유사일차반응 운동모델은 식 (16)과 같이 표현된다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (16)$$

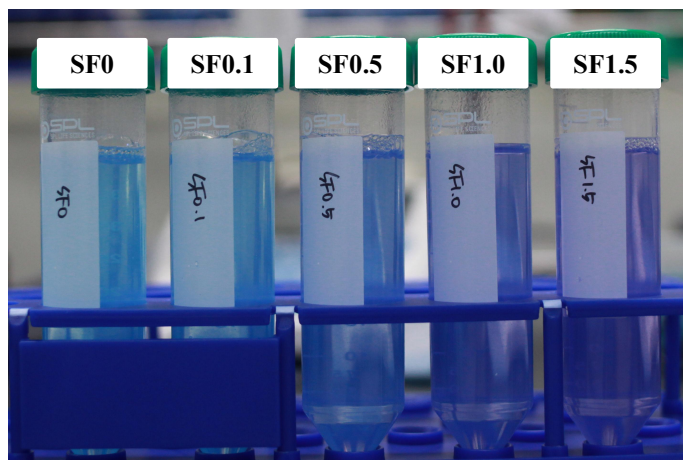
여기서, $k_2(\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h}))$ 는 유사일차운동 속도상수이다. 이렇게 얻은 유사일차운동 속도상수를 이용하여 이론적인 평형 흡착량을 계산하고 실험값과 유사한가를 확인하여 SF/CuO 나노파티클의 흡착 및 광분해 거동이 유사일차반응 운동모델에 잘 맞는지 비교해 보았다.

4. 결과 및 고찰

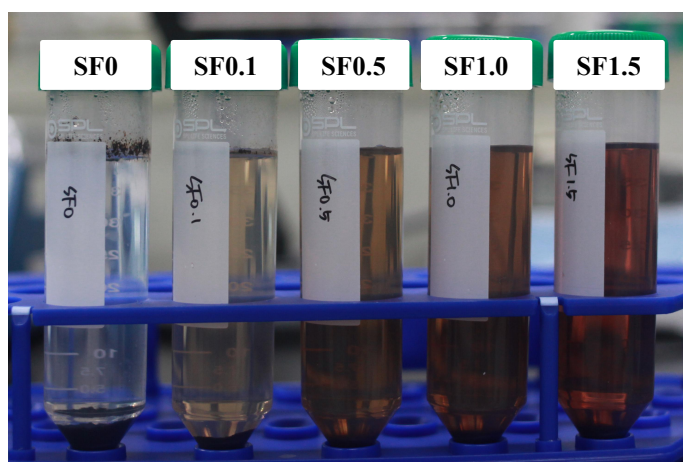
4.1 SF/CuO 나노파티클의 제조

아세트산 구리, SDS, SF 및 수산화나트륨 수용액이 포함된 전구체 용액을 제조하고 이를 60 °C에서 18시간 반응시킨 후 원심분리 및 수세·건조 과정을 거쳐 SF/CuO 나노파티클을 얻었다. SF 수용액을 첨가하지 않고 전구체 용액을 제조하였을 경우(SF0) 하늘색의 투명한 용액이 만들어졌는데 이는 알칼리 조건에서 구리 이온이 존재하는 용액의 전형적인 색을 나타낸다. 또한 제조한 전구체 용액의 색은 SF 수용액의 함량이 증가할수록 보라색으로 변해가는 것을 관찰할 수 있어(Figure 2a) 구리 이온과 SF 분자의 상호작용이 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

60 °C에서 반응이 진행됨에 따라 전구체 용액의 색은 녹색을 거쳐 점차 갈색으로 변화하였으며 전구체 용액에 첨가된 SF 수용액의 양이 적을수록 더 빨리 갈색으로 변하였다. 18시간 반응 후에는 전구체 용액의 색은 SF 수용액의 함량에 관계없이 모든 시료에서 갈색의 파티클이 형성되어 코니칼 튜브의 바닥에 침전되어 있는 것을 통해 반응이 충분히 이루어졌음을 확인하였다(Figure 2b). 하지만 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 함량이 증가할수록 튜브의 바닥에 가라앉은 갈색 침전물의 양은 적고 상층액의 색이 갈색으로 짙어지는 것을 볼 수 있었다. 이를 통해 전구체 용액에 SF 수용액의 양이 증가할수록 형성된 파티클이 잘 침전되지 않으므로 결과적으로 반응수율이 낮아질 것을 예측할 수 있다. 실제 원심분리 및 수세 과정을 거쳐 얻은 SF/CuO 나노파티클의 최종 건조 중량을 확인한 결과 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 양이 증가



(a)



(b)

Figure 2. Photographs of precursor solutions for fabricating SF/CuO nanoparticle; (a) initially and (b) after maintaining at 60°C for 18 hours.

할수록 제조된 파티클의 양이 감소하였다. Figure 3은 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 양이 증가할수록 제조한 나노파티클의 반응수율이 현저히 감소함을 나타내고 있다.

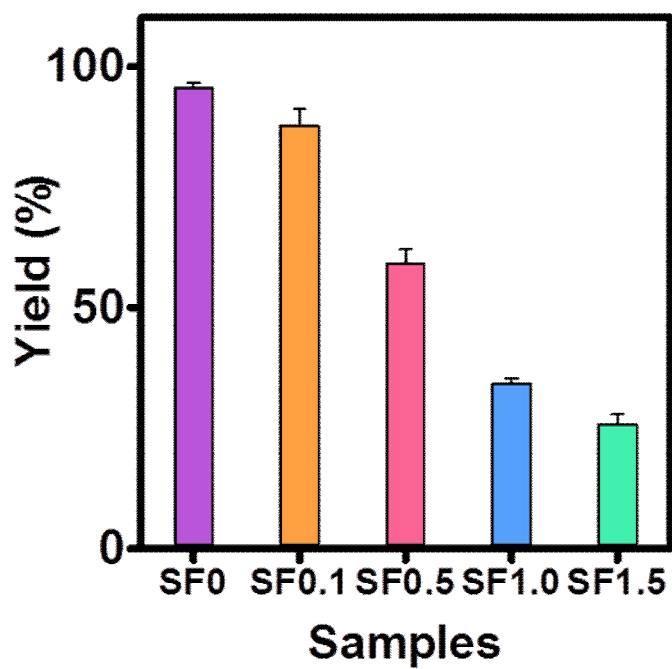


Figure 3. Percentage yield of SF/CuO nanoparticles synthesized with different amounts of SF aqueous solutions in a precursor solution.

4.2 SF/CuO 나노파티클의 구조 및 성질

SF를 템플릿으로 사용하여 CuO 나노파티클을 제조하면 유기물질인 SF 분자가 포함된 SF/CuO 나노파티클 구조체가 형성될 것이며 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 양에 따라 나노파티클의 구조 특성 및 성질이 다르게 나타날 것을 예측할 수 있다. SF/CuO 나노파티클의 제조과정에서 관찰할 수 있었던 SF 수용액의 첨가량에 따른 차이가 제조된 파티클의 구조 특성에 미친 영향을 파악하기 위하여 형태학적 구조 및 결정 구조를 살펴보았다. 또한 나노파티클의 열분해 거동을 살펴봄으로써 CuO 나노결정에 함유된 SF 분자의 존재 확인과 나노파티클에 함유된 SF의 양을 간접적으로 계산해보았다. 또한 광촉매로서의 성능에 영향을 끼칠 수 있을 것으로 판단되는 밴드갭 에너지 측정을 통한 광학 특성과 표면전하 및 제타 사이즈를 측정하고 표면의 원소를 관찰하여 SF/CuO 파티클의 표면 특성을 고찰하였다.

4.2.1 형태학적 구조 특성

금속산화물 나노파티클의 광촉매능을 비롯한 전기적 및 광학 특성을 활용하고자 하는 연구 문헌들에 의하면 나노파티클의 크기나 모양과 같은 형태학적 구조에 따라 그 성능이 달라진다[23, 123, 124]. 그리고 나노파티클의 형태학적 구조는 제조하는 합성조건에 따라 달리 나타날 수 있다. 따라서 제조한 나노파티클의 형태학적 구조를 FE-SEM을 이용하여 살펴보았다. FE-SEM 이미지를 통해 SF/CuO 파티클의 길이 및 너비 변화를 살펴보고 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 양이 파티클의 형태학적 구조 형성에 미치는 영향뿐만 아니라 전구체 용액에 SDS 첨가여부가 SF/CuO 나노파티클 형성과정에 미치는 영향을 알아보려고 하였다.

다.

4.2.1.1 SF 수용액의 양에 따른 구조 특성

Figure 4는 전구체 용액에 SF 수용액의 양을 다르게 첨가하여 제조한 SF/CuO 나노파티클의 FE-SEM 이미지이다. 모든 시료에서 균일한 나노파티클이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있어 각 제조조건 별로 반응이 충분히 일어났음을 알 수 있다. 또한 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 양에 따라 제조된 나노파티클의 형태와 모양이 현저히 차이가 나는 것을 확인할 수 있으며 이는 SF 분자가 CuO 파티클 형성과정에 영향을 미친다는 것을 의미한다. FE-SEM 이미지로부터 측정한 SF/CuO 나노파티클의 평균 길이(length), 너비(width), 종횡비(aspect ratio)를 Table 5에 나타냈으며 Figure 5에 각 파티클의 너비와 종횡비의 분포를 나타내었다.

SF 분자를 첨가하지 않고 제조한 SF0 나노파티클의 경우, 약 515 nm의 길이와 65 nm의 너비를 가지는 종횡비 8 이상의 얇고 긴 실과 같은(thread-like) 형태의 나노구조체가 형성되었다(Figure 4a). 한편, 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 양이 증가할수록 형성된 SF/CuO 나노파티클의 길이는 감소하고 너비는 증가하여 이에 따라 종횡비가 감소하는 것으로 나타났다. SF0.1 및 SF0.5 나노파티클은 각각 4.6 및 2.6의 종횡비를 가지는 잎과 같은(leaf-like) 모양으로 관찰되었으며(Figure 4b, c), SF의 첨가량이 많은 SF1.0, SF1.5 나노파티클의 경우에는 종횡비가 1.4~1.5인 렌즈 모양(lenticular)의 형태로 관찰되었다(Figure 4d, e). 따라서 전구체 용액에 첨가하는 SF 수용액의 양을 변화시킴으로써 다양한 형태학적 구조를 가진 SF/CuO 나노파티클을 제조할 수 있음을 확인하였다.

또한, SF 수용액의 첨가량에 따라서 SF/CuO 나노파티클 크기의 균일

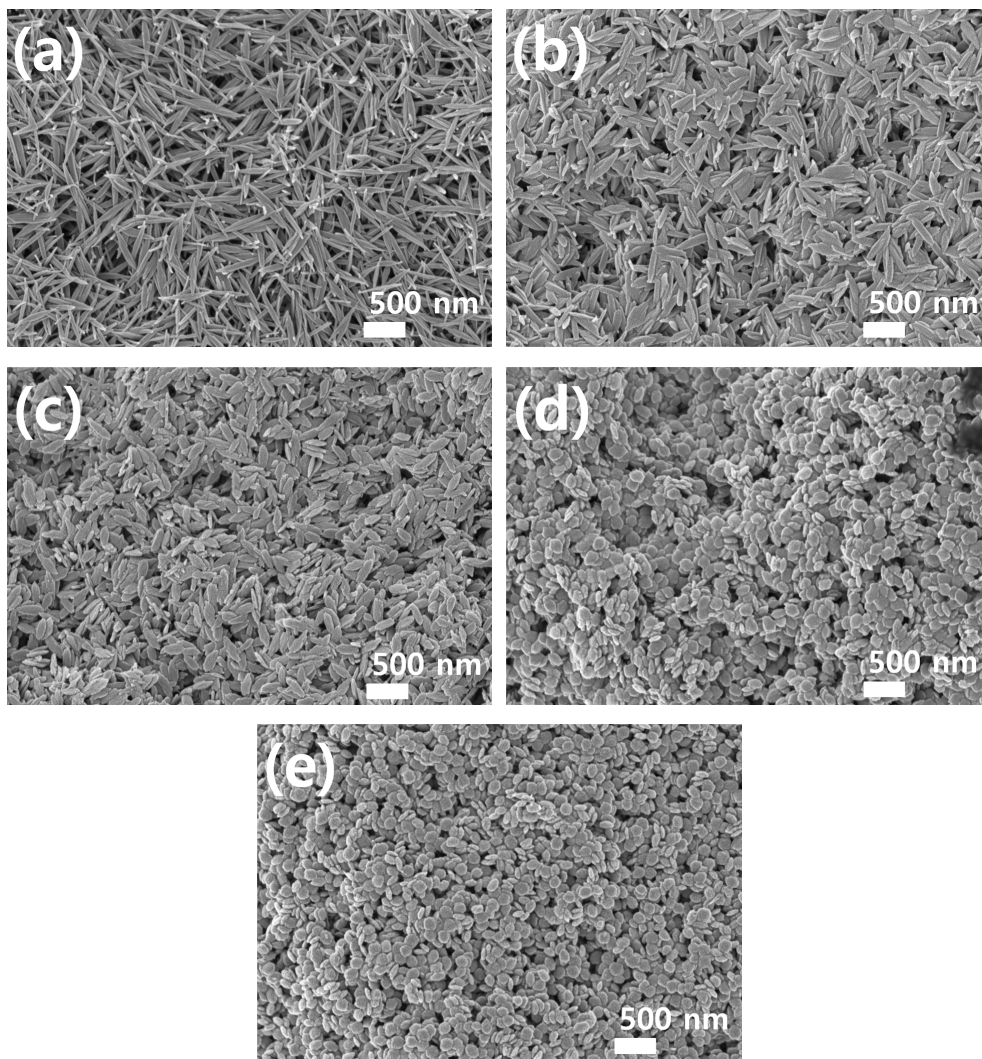


Figure 4. FE-SEM images of SF/CuO nanoparticles prepared with different amounts of SF aqueous solutions in a precursor solution; (a) SF0, (b) SF0.1, (c) SF0.5, (d) SF1.0 and (e) SF1.5.

Table 5. Average length, width and aspect ratio of SF/CuO nanoparticles.

Sample ID	Length (nm)	Width (nm)	Aspect ratio
SF0	515±91	65±14	8.2±1.8
SF0.1	358±59	83±26	4.6±1.3
SF0.5	272±49	104±13	2.6±0.5
SF1.0	183±21	130±27	1.5±0.4
SF1.5	165±15	127±23	1.4±0.3

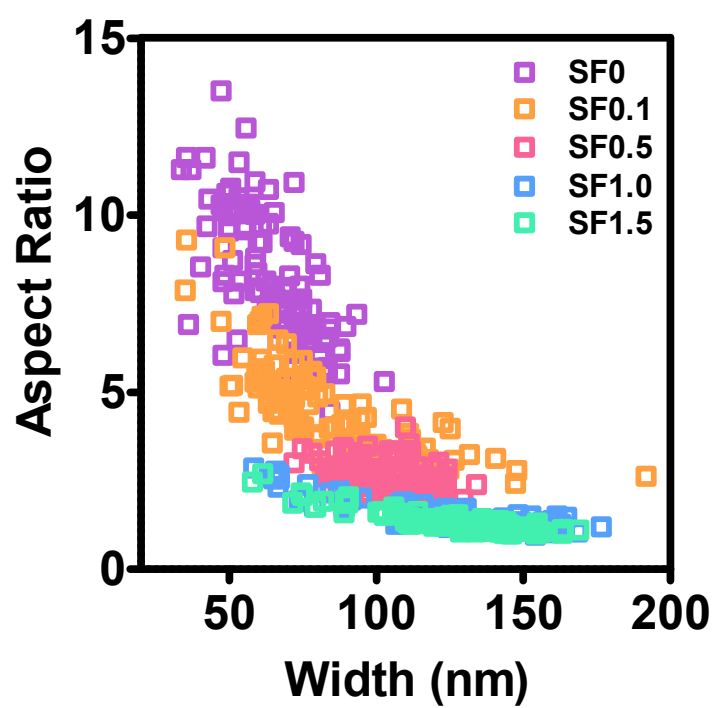


Figure 5. Size distribution of SF/CuO nanoparticles prepared with different amounts of SF aqueous solutions in a precursor solution.

성에도 영향을 끼치는 것으로 나타났다. 전체 나노파티클 중에서는 SF0.5 시료가 가장 균일한 나노구조 파티클을 형성하는 것으로 나타났으며, 일정 이상의 SF 수용액이 전구체 용액에 첨가되었을 경우에는 파티클이 다소 불균일하게 형성되는 것을 확인하였다. SF 양이 매우 많이 첨가된 전구체 용액으로 제조한 SF2.0 시료의 경우(Figure 6) 렌즈모양의 파티클 뿐만 아니라 비슷한 길이의 실과 같은 형태의 파티클도 존재하는 등 전체적으로 매우 불균일한 형태학적 구조와 CuO 나노구조체를 형성하지 못하는 구조 특성을 보였다. 일반적으로 CuO 파티클을 제조하는 과정에서 전구체 용액에 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조로 존재하는 입자가 CuO 구조로 전환되는 과정을 거치는 것으로 알려져 있어[58, 125, 126], SF2.0 나노파티클의 형태학적 구조는 SF/CuO 나노파티클 합성조건에서 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조가 CuO 구조로 전환되지 못한 채 남아있기 때문으로 해석할 수 있다. 균일한 형태 및 크기의 나노파티클을 제조하기 위해서 본 논문에서는 전구체 용액 10 ml당 첨가하는 SF 수용액의 최대량을 1.5 ml까지로 제한하여 다양한 SF/CuO 나노파티클을 합성하고 구조 특성, 성질 및 성능을 평가하였다.

CuO 나노파티클의 제조는 일반적으로 알칼리 조건에서 전구체 용액으로부터 합성하며 pH가 높을수록 종횡비가 큰 나노파티클이 형성되는 것으로 알려져 있다[127]. Singh 등은 전구체 용액에 첨가하는 수산화나트륨의 농도를 조절하여 다양한 형태학적 구조의 CuO 나노파티클을 제조하였으며 첨가되는 수산화나트륨의 농도가 높을수록 반응 초기에 형성된 긴 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 나노와이어(nanowire)들이 반응이 진행되면서 평행하게 조립되어 종횡비가 큰 CuO 나노파티클이 형성되는 것을 FE-SEM 이미지를 통해 확인하였다[58]. 또한 Xu 등의 연구에서도 아세트산 구리 전구체 수용액에 첨가하는 수산화나트륨의 농도가 높을수록 제조되는 파티

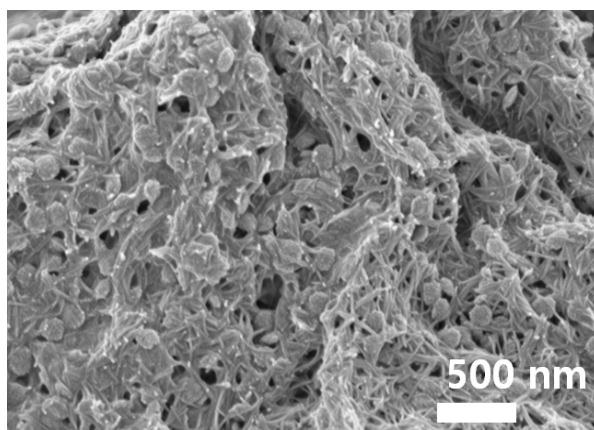


Figure 6. FE-SEM image of SF2.0 nanoparticle.

클의 길이가 길어진다고 보고되었다[21].

본 논문에서 SF/CuO 나노파티클을 제조하기 위해 사용한 전구체 용액의 초기 pH와 18시간 반응이 끝난 후 pH를 측정한 결과 전구체 용액에 첨가되는 SF 수용액의 양이 증가함에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있었다(Table 6). 앞서 언급한 바와 같이 반응 초기 전구체 용액의 색이 SF0의 경우 알칼리 조건에서의 구리 이온이 존재할 때 용액 색인 하늘색을 나타내었으나 첨가한 SF 수용액의 양이 증가함에 따라 점점 용액의 색이 보라색으로 바뀌는 것을 확인할 수 있었는데(Figure 2a) 이는 구리 이온이 존재하는 전구체 용액의 pH가 SF 수용액 첨가에 따라 다소 감소함을 의미한다. SF 수용액 첨가량의 증가에 따라 전구체 용액의 pH가 감소하는 이유는 첨가한 SF 분자 중 일부가 OH⁻ 이온들과 상호작용을 하기 때문인 것으로 보인다.

하지만 전구체 용액에 첨가된 SF 수용액 양의 증가에 따른 pH의 감소는 SF0 전구체 용액의 경우 11.85, SF1.5 전구체 용액의 경우 11.56으로 0.29 차이에 불과하다. 따라서 SF0 나노파티클 시료에서 SF1.5 시료에 이르는 종횡비의 급격한 감소는 단순히 전구체 용액내에 존재하는 SF 분자에 의한 pH의 감소가 미치는 영향보다 첨가된 SF 분자와 구리 이온사이의 상호작용에 의한 영향이 더 지배적이라고 생각된다. Konar 등은 아세트산 구리 전구체 수용액에 아세트산, 시트르산, 타타르산의 다양한 유기산을 첨가하고 수산화나트륨을 이용하여 pH를 10으로 고정하였을 경우 제조되는 나노파티클의 모양이 달라지는 것을 확인하였다[23]. 그들은 유기산의 음이온이 캐핑(capping) 및 안정(stabilizing)화 물질로 작용하여 아세트산 구리 전구체 용액 내에서 나노입자의 핵 생성(nucleation) 및 콜로이드 안정성에 영향을 끼치기 때문이라고 보고하였다.

Table 6. pH of precursor solutions initially(0h) and after synthesized(18h) at 60°C for fabricating SF/CuO nanoparticle.

	SF0	SF0.1	SF0.5	SF1.0	SF1.5	SF2.0
pH (0 h)	11.85	11.80	11.62	11.60	11.56	11.44
pH (18 h)	10.48	10.48	10.34	10.22	9.72	9.44

한편, 각 파티클을 3차원 타원체로 가정하고 FE-SEM 이미지를 이용하여 측정된 파티클의 길이와 너비값(Table 5)을 사용하여 표면적을 계산한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 각 파티클의 표면적은 ANOVA one-way 분석을 통해 $P < 0.05$ 수준에서 통계적 유의성이 있음을 확인하였다. 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 양이 증가함에 따라 파티클 한 개의 표면적은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 파티클의 너비가 증가하는 것에 비해 파티클의 길이 감소가 더 크기 때문이다. 파티클의 흡착 및 분해능에 영향을 끼치는 구조적 인자로서 표면적은 가장 중요한 인자중 하나이다. 뒤에서 다시 설명하겠지만 SF/CuO 나노파티클의 형태 및 크기가 모두 다르고 SF의 함량에 따라 파티클의 밀도도 다르게 때문에 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 함량 증가에 따른 나노파티클의 표면적 감소만으로 파티클의 흡착능 및 광분해능을 단정하여 평가할 수는 없다.

4.2.1.2 SDS 첨가 여부에 따른 구조 특성

SF/CuO 나노파티클 제조시 전구체 용액에 SDS 첨가 여부가 나노파티클 형성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 SF0.5 시료와 동일한 양의 SF 수용액을 첨가한 전구체 용액을 SDS를 첨가하지 않고 제조하고 이를 60 °C에서 24시간동안 반응시켜 SF0.5_no_SDS 시료를 제조하였다. Figure 8은 SF0.5과 SF0.5_no_SDS 나노파티클 시료의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다. SDS가 첨가되지 않았을 경우(Figure 8b) SF/CuO 나노파티클의 형태학적 구조가 다소 불균일하게 형성된 것을 관찰할 수 있다. 또한 잎과 같은 형태와 폭이 얇은 실과 같은 모양의 파티클이 혼재해 있는 것으로 나타났다. 이와 같은 형태학적 구조 특성이 나타나는 이유는 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조가 CuO 구조로의 전환이 완전히 이루어지지 않은 채

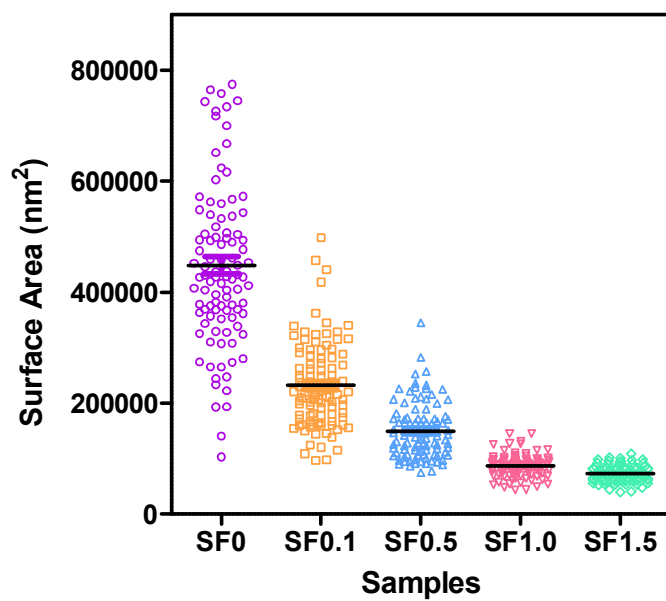


Figure 7. Distribution of surface area of SF/CuO nanoparticles calculated using the average length and width in Table 5.

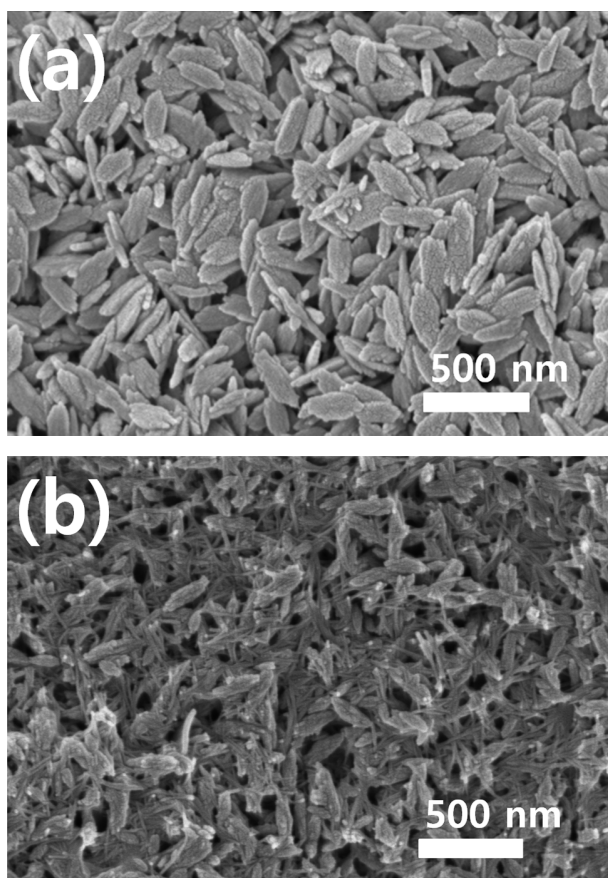


Figure 8. FE-SEM images of SF0.5 nanoparticle prepared with and without SDS in a precursor solution; (a) SF0.5 and (b) SF0.5_no_SDS nanoparticle sample.

로 안정화되어 존재하기 때문으로 생각된다.

반면에 SDS가 첨가되면(Figure 8a) 균일한 형태학적 구조의 나노파티클이 형성된 것을 관찰할 수 있다. 따라서 전구체 용액 내에서 SDS의 존재는 균일하고 일정한 형태와 크기의 나노구조체를 보다 빠르게 형성하는데 도움을 준다고 할 수 있다. 이와 같은 현상은 CuO 나노파티클을 제조하는 다른 연구[59, 61]에서도 확인되었는데 SDS를 계면활성제로 사용하는 경우 SDS의 음이온과 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 반응이 CuO의 핵형성을 촉진하고 충분히 높은 온도에서 반응할 경우 축합반응 과정에서 물이 빠져나올 때 SDS의 음이온도 함께 빠져나오게 되므로 전구체 용액에 첨가한 SDS는 보다 빠르게 SF/CuO 나노파티클의 형태학적 구조를 형성하는데 도움을 준다고 할 수 있다.

4.2.2 결정구조 특성

금속산화물 나노파티클의 결정구조는 형태학적 구조와 함께 나노파티클의 구조 특성을 결정하는 중요한 요소이다. 본 논문에서는 제조한 SF/CuO 나노파티클의 결정구조를 살펴보기 위하여 HRXRD, FT-IR, HRTEM, SAXS를 이용하여 구조 분석을 행하였다. 이를 통해 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 양과 SDS 존재 유무에 따른 나노파티클의 단사정계 CuO 결정구조의 형성여부를 살펴보았다.

먼저 SF/CuO 나노파티클의 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 양에 따른 결정구조 차이를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 수행하고 각 파티클의 회절 패턴을 Figure 9에 나타내었다. 제조한 시료들 중 SF1.5 파티클을 제외한 모든 SF/CuO 나노파티클의 회절 패턴에서는 단사정계(monoclinic crystal system)의 CuO 구조 특유의 회절 패턴들을 확인할 수 있었다. 2θ (θ : bragg angle)값이 32, 35, 39, 49, 53, 58, 61, 66, 68,

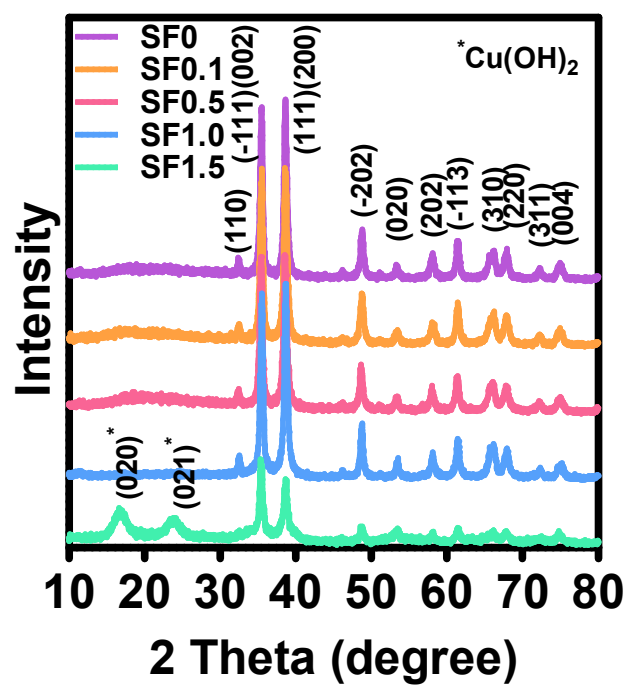


Figure 9. HRXRD patterns of SF/CuO nanoparticles.

72, 75° 부근에서 각각 CuO의 (110), (-111)/(002), (111)/(200), (-202), (020), (202), (-113), (310), (220), (311), (004) 격자면에 해당하는 특이적인 회절 피크들을 확인할 수 있다(JCPDS 05-0661). 또한 SF/CuO 나노파티클의 회절 강도 및 반치 전폭(FWHM, full width at half maximum)은 모두 유사한 값을 가지는 것으로 나타났으므로(Table 7), Scherrer식을 이용해 계산할 수 있는 각 시료의 CuO 결정 크기는 모두 유사하다고 판단할 수 있다. 일반적으로 전구체 용액의 종류, 제조되는 파티클의 형태 및 모양, 전구체 용액에 첨가하는 물질에 상관없이 단사정계의 CuO 결정구조가 형성되는 것으로 알려져 있다[28, 53, 128]. 본 논문에서도 전구체 용액에 SF 분자를 첨가하여 제조한 나노파티클들이 형태학적 구조는 다르지만 모두 비슷한 결정 크기를 갖는 단사정계의 CuO 결정구조를 가짐을 확인할 수 있었다.

반면에 SF1.5 파티클의 회절 패턴의 경우 단사정계의 CuO 결정구조 특유의 피크 위치에서 다른 시료들과 비교하여 더 낮은 회절 강도와 더 넓은 반치 전폭을 가지는 것으로 나타났다(Table 7). 이는 SF1.5 파티클이 다른 SF/CuO 나노파티클에 비하여 결정성이 낮음을 의미한다. 또한 단사정계 CuO 결정구조에 의한 회절 피크 이외에도 2 θ 값이 16.7, 23.8°에서 각각 Cu(OH)₂ 구조의 (020), (021) 격자면에 해당하는 특이적인 피크들을 추가적으로 나타내는 것을 확인할 수 있어(JCPDS 13-0420) SF1.5 파티클의 경우 CuO와 Cu(OH)₂의 결정구조가 혼재하는 것으로 판단할 수 있다.

SF/CuO 나노파티클의 X-선 회절 패턴에서 각 결정면의 회절 피크는 2 θ 값이 거의 같은 곳에 위치하였다. 따라서 Bragg's law를 이용하여 계산한 d 값으로부터 각 SF/CuO 나노파티클 단사정계 결정의 격자상수들이 모두 유사할 것으로 예측할 수 있으며 식 (10)을 이용한 실제 계산

Table 7. Full width at half maximum(FWHM) of typical peaks from HRXRD patterns of SF/CuO nanoparticles.

Sample	Center of peak (degree)	Lattice plane (hkl)	FWHM (degree)
SF0	35.46	(-111)/(002) (CuO)	0.46
	38.64	(111)/(200) (CuO)	0.54
SF0.1	35.56	(-111)/(002) (CuO)	0.46
	38.6	(111)/(200) (CuO)	0.58
SF0.5	35.44	(-111)/(002) (CuO)	0.48
	38.62	(111)/(200) (CuO)	0.56
SF1.0	35.52	(-111)/(002) (CuO)	0.50
	38.68	(111)/(200) (CuO)	0.52
SF1.5	16.66	(020) (Cu(OH) ₂)	2.18
	23.80	(021) (Cu(OH) ₂)	1.98
	35.38	(-111)/(002) (CuO)	0.58
	38.66	(111)/(200) (CuO)	0.70

을 통해서도 $a=4.72\sim 4.73$ Å, $b=3.42\sim 3.43$ Å, $c=5.11\sim 5.15$ Å, $\beta=99.65\sim 100.26^\circ$ 범위의 거의 같은 격자상수 값을 가지는 것으로 나타났다 (Table 8). 이는 전구체 용액내 SF 분자의 존재에 따라 나노파티클의 전체적인 형태학적 구조가 변화함에도 불구하고 각 SF/CuO 파티클을 구성하는 CuO 결정입자(primary CuO crystal)는 거의 같은 것을 의미한다. 따라서 각 SF/CuO 나노파티클 간의 형태학적 구조의 차이는 전구체 내의 SF 분자가 CuO 결정입자의 형성 과정에 영향을 미치는 것이 아니라 결정입자간의 응집 또는 자기조립에 영향을 미치기 때문일 것이라 짐작하게 한다.

한편 Fei 등은 전구체 용액에 SF 수용액만을 첨가하여 SF/CuO 파티클을 합성할 때 반응 24시간 후에도 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 가 존재하였고 반응 72시간 후가 되어서야 순수한 CuO 나노구조 파티클을 얻을 수 있었음을 X-선 회절 분석 결과를 토대로 보고하였다[22]. 본 논문에서도 SDS를 첨가하지 않은 SF0.5_no_SDS 파티클의 경우, 60 °C 온도에서 SDS 첨가한 시료(SF0.5)의 18시간보다 더 긴 24시간동안 반응시켰음에도 여전히 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조에 의한 피크가 관찰되는 것을 X-선 회절 패턴을 통하여 확인할 수 있었다(Figure 10). 따라서 앞서 FE-SEM 이미지(Figure 8b)에서 관찰할 수 있었던 SF0.5_no_SDS의 실과 같은 모양의 얇은 파티클은 CuO 구조로 전환되지 않은 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 파티클로 볼 수 있다. 이를 통해 전구체 용액에 첨가한 SDS에 의해 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조에서 CuO 결정구조로의 전환이 더 빨리 일어날 수 있음을 확인하였고 전구체 용액에 계면활성제로 SDS를 첨가하여 나노파티클을 합성하는 방법은 CuO 나노파티클을 더 빨리 합성할 수 있는 제조 방법임을 다시 한 번 확인하였다.

습식화화법을 이용하여 제조한 SF/CuO 나노파티클의 결정구조를

Table 8. Calculated lattice parameters from HRXRD patterns of SF/CuO nanoparticles.

Lattice Parameter	SF0	SF0.1	SF0.5	SF1.0	SF1.5
a (Å)	4.73	4.72	4.73	4.73	4.72
b (Å)	3.43	3.42	3.42	3.42	3.42
c (Å)	5.13	5.11	5.14	5.13	5.15
β (°)	99.95	99.65	100.09	100.26	100.06

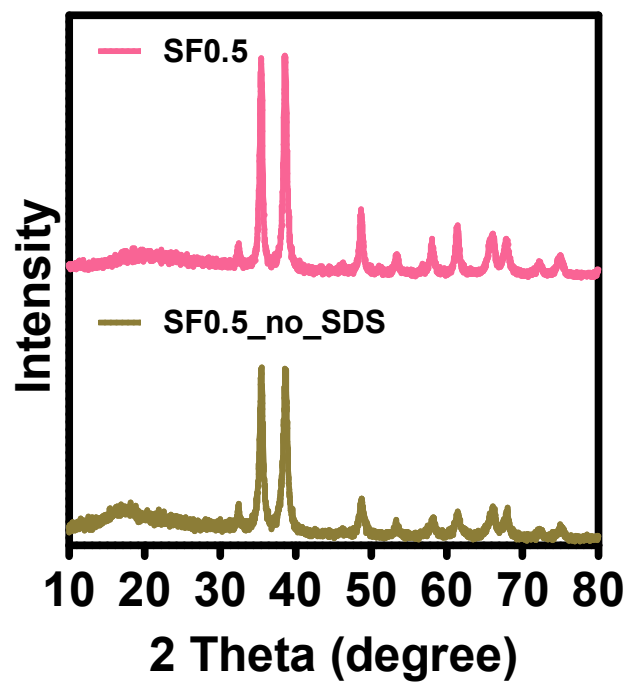


Figure 10. HRXRD patterns of SF0.5 nanoparticles prepared with (SF0.5) and without SDS aqueous solution (SF0.5_no_SDS) in a precursor solution.

FT-IR 분석을 통해서도 확인할 수 있는데 Figure 11은 SF 수용액의 양을 달리하여 제조한 SF/CuO 나노파티클의 FT-IR 분광 스펙트럼을 나타낸 것이며 각 나노파티클의 FT-IR 흡수 피크의 위치 및 그에 해당하는 CuO 결정구조를 Table 9에 정리하였다. 전구체 용액에 SF 수용액이 첨가되지 않은 경우(SF0), IR 스펙트럼에서 604, 487, 420 cm^{-1} 에서 단사정계 CuO에 의한 흡수 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다[9, 129]. SF 수용액이 전구체에 첨가된 경우에도 SF0 파티클의 경우와 마찬가지로 605~607 cm^{-1} , 425~429 cm^{-1} 에서 단사정계 CuO에 의한 흡수 피크가 나타나기도 하였지만, SF0 파티클에서 나타나는 487 cm^{-1} 의 흡수 피크는 관찰되지 않고 523~532 cm^{-1} 에서 또 다른 단사정계 CuO에 의한 흡수 피크가 나타났다. SF0 파티클의 스펙트럼에서도 이 부근의 위치에서 솔더가 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 양이 늘어날수록(SF0.1~SF1.0) 흡수 피크의 파수가 높은 곳으로 약간 이동하는 것으로 관찰되었다. 전구체 용액에 SF 수용액의 첨가 여부에 따라 제조된 단사정계 CuO에 의한 흡수 피크의 위치가 다르게 나타난 이유에 대해서는 정확히 설명할 수 없으며 추후 검토가 더 필요할 것으로 생각된다.

그러나 SF1.5 파티클의 FT-IR 분광 스펙트럼에서는 602, 523 cm^{-1} 에서 다른 파티클들과 마찬가지로 단사정계 CuO에 의한 흡수 피크가 나타나는 동시에 441 cm^{-1} 에서 다른 파티클의 스펙트럼에서는 나타나지 않는 흡수 피크가 관찰되었다. 이는 X-선 회절 결과와 마찬가지로 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 에 의한 흡수 피크일 것이라 판단되나 다른 연구 결과에 의하면 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 에 의한 흡수 피크는 461 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 보고되고 있다[130]. 한편 구리 이온과 1,10-phenanthroline[131], salen[132]과 같은 다른 유기물의 복합체에 대한 연구에 의하면 Cu-N의 신축진동(

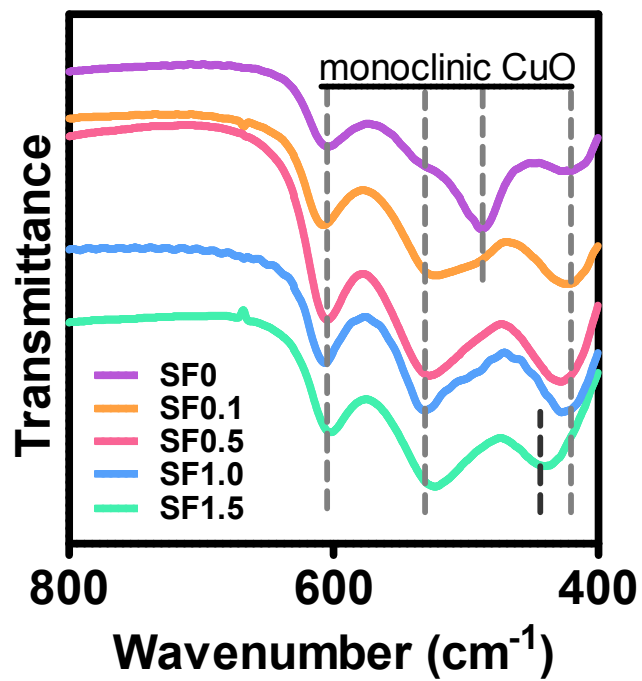


Figure 11. FT-IR spectra of SF/CuO nanoparticles in a range of 800–400 cm^{-1} wavenumber.

Table 9. Peak position and assignment of SF/CuO nanoparticles in FT-IR spectra.

Sample	Assignment [ref.]	CuO (monoclinic) [9]	CuO (monoclinic) [129]	Cu(OH) ₂ [130] or Cu-SF complex [131, 132]
SF0		604, 420	487	
SF0.1	peak	607, 523, 425		
SF0.5	position	605, 528, 429		
SF1.0	(cm ⁻¹)	606, 532, 428		
SF1.5		602, 523		441

stretching vibration)에 의한 흡수 피크 위치가 435, 441 cm^{-1} 에서 나타난다는 결과를 토대로 SF1.5 파티클의 스펙트럼에서 관찰되는 441 cm^{-1} 에서의 흡수 피크는 구리 이온과 SF 분자와의 복합체 형성에 의한 것일 가능성도 있다고 판단된다.

또한 SF/CuO 파티클의 FT-IR 분광 스펙트럼을 통해 파티클 내 SF 분자의 존재를 확인하여 보았다. 일반적으로 랜덤코일 구조를 가지는 SF 분자의 경우 아마이드 I, II, III, V의 흡수 피크가 각각 1660, 1540, 1235, 650 cm^{-1} 부근에서 나타나며, β -sheet 구조로 전이가 되면 흡수 피크가 각각 1630, 1540, 1235, 700 cm^{-1} 부근으로 이동한다. SF/CuO 나노파티클의 스펙트럼에서 아마이드 I, III 영역에 해당하는 범위에서 흡수 피크를 관찰할 수 있었다 (Figure 12). $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 파티클의 적외선 분광 스펙트럼에서 1626 cm^{-1} 에서 흡수 피크가 나타나고[130] SF0 파티클의 스펙트럼에서도 흡수 피크가 관찰되기는 하였지만 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 양이 상대적으로 많은 SF0.5, SF1.0, SF1.5 파티클의 스펙트럼에서 상대적으로 더 큰 흡수 피크가 관찰되는 것으로 미루어 파티클 내에 단사정계 CuO 결정구조와 함께 SF 분자도 존재할 것으로 추측할 수 있다.

HRTEM을 이용하여 제조한 SF/CuO 나노파티클의 형태학적 구조를 보다 명확하게 관찰하고 동시에 X-선 회절을 통해 확인한 나노구조 파티클의 격자와 격자간격을 재확인하고자 하였다. Figure 13는 SF/CuO 나노파티클의 고배율 HRTEM 이미지를 보여주고 있으며 나노구조의 격자간격을 확인할 수 있었다(Figure 13). 특히 SF1.5 파티클의 HRTEM 이미지에서는 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 (021)면의 격자간격인 0.74 nm과 CuO의 (200)면의 격자간격인 0.23 nm가 동시에 관찰되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞선 X-선 회절(Figure 9) 및 FT-IR(Figure 11)을 이용한 SF1.5 파

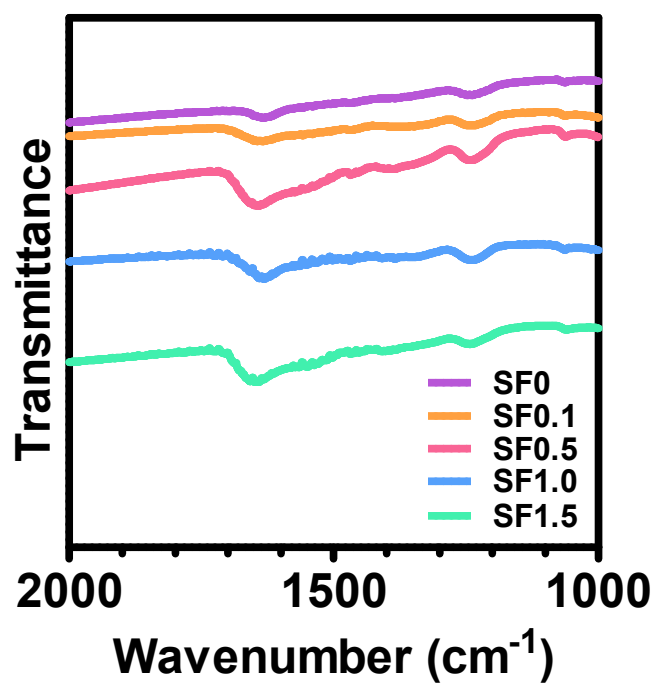


Figure 12. FT-IR spectra of SF/CuO nanoparticles in a range of 2000–1000 cm⁻¹ wavenumber.

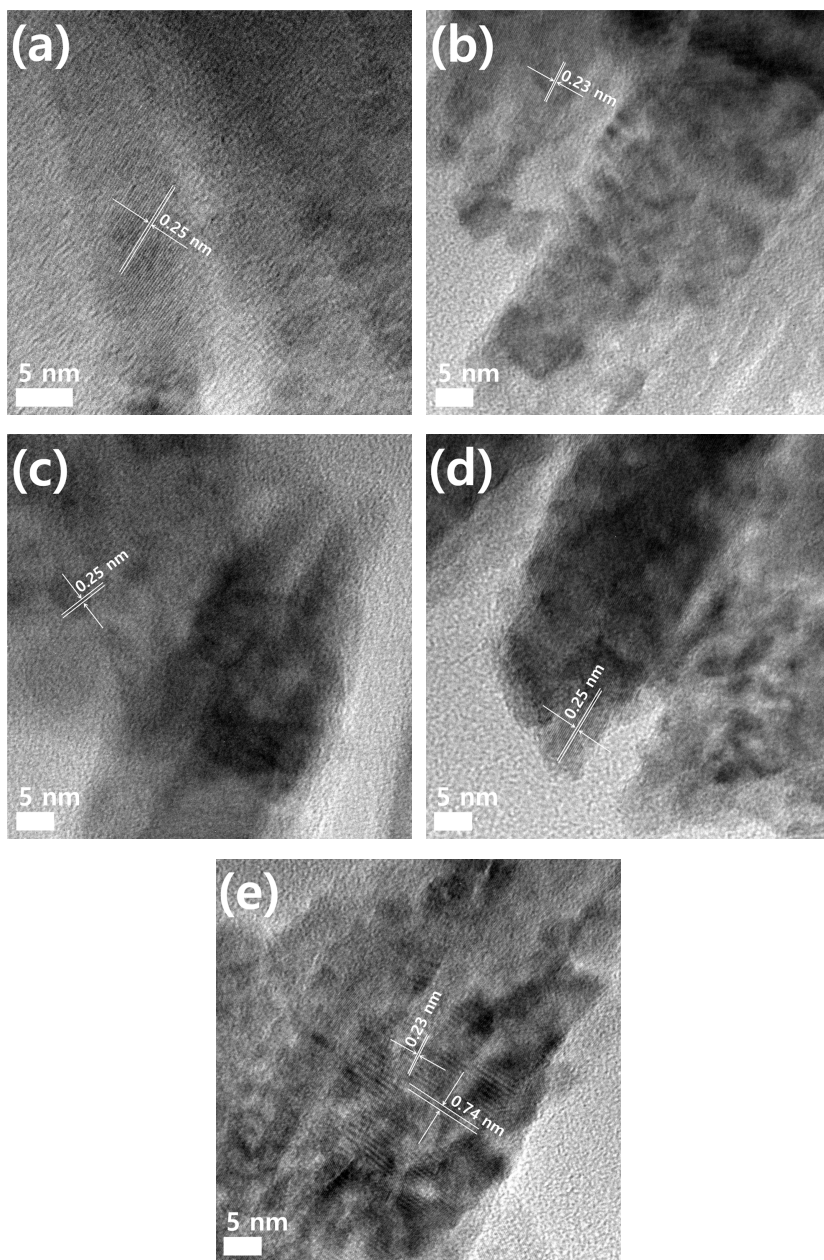


Figure 13. HRTEM images of SF/CuO nanoparticles prepared with different amounts of SF aqueous solutions in a precursor solution (high magnification); (a) SF0, (b) SF0.1, (c) SF0.5, (d) SF1.0 and (e) SF1.5.

티클 분석 결과 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 와 CuO 결정구조가 동시에 관찰되었던 것과 동일한 결과이다. 또한 HRTEM 분석을 통해 SF1.5 파티클은 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 와 CuO 결정구조를 하나의 파티클 내에 동시에 가지고 있음을 확인하였다. 그리고 다른 SF/ CuO 파티클들에서도 앞의 결과와 동일하게 CuO 의 (002)면의 0.25 nm나 (200)면의 0.23 nm의 격자간격만 관찰되었다.

Liu 등은 pH 7.5와 8.5 조건에서 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 전구체 용액을 이용하여 습식화학법을 통해 제조한 CuO 나노파티클의 HRTEM 이미지로부터 확인할 수 있는 격자간격이 단결정 CuO 의 (200)면에 해당하는 값을 통해 장축방향이 (010)면을 따라 결정입자들이 배향되어 단결정 구조를 형성함을 의미한다고 보고하였다[67]. Figure 13에서 확인된 HRTEM의 줄무늬(fringe)로부터 SF1.5 파티클을 제외한 SF/ CuO 나노파티클들이 단결정을 이루고 있으며 이는 SF/ CuO 입자들이 배향되어 존재하기 때문임을 알 수 있다.

저배율의 HRTEM 이미지를 통해 전구체 용액에 SF 수용액의 첨가량이 증가할수록 나노파티클의 너비가 증가하는 경향을 다시 확인할 수 있었다 (Figure 14). 또한 모든 SF/ CuO 파티클의 이미지로부터 형성된 나노파티클은 길이방향으로 나란히 존재하는 긴 나노막대(nanorods)로 구성되어 있는 것으로 나타났다. 이와 같은 나노막대들의 존재는 다른 연구 결과들로부터도 확인할 수 있는데 에틸렌글리콜을 이용한 CuO 나노구조 제조시 형성된 구조체가 폭 10 nm의 나노막대들로 구성되어 있음을 HRTEM으로 확인하였고[20], 아세트산을 이용하였을 경우 폭 20-30 nm의 CuO 나노막대가 만들어지는 것으로 보고되었다[23]. 또한 Gusain 등의 연구에 의하면 전구체 용액의 구리염과 수산화나트륨의 비율 조절을 통해 CuO 나노막대의 폭을 3-15 nm 범위에서 조절하여 그래핀 산화물과의 복합체를 제조할 수 있다[129].

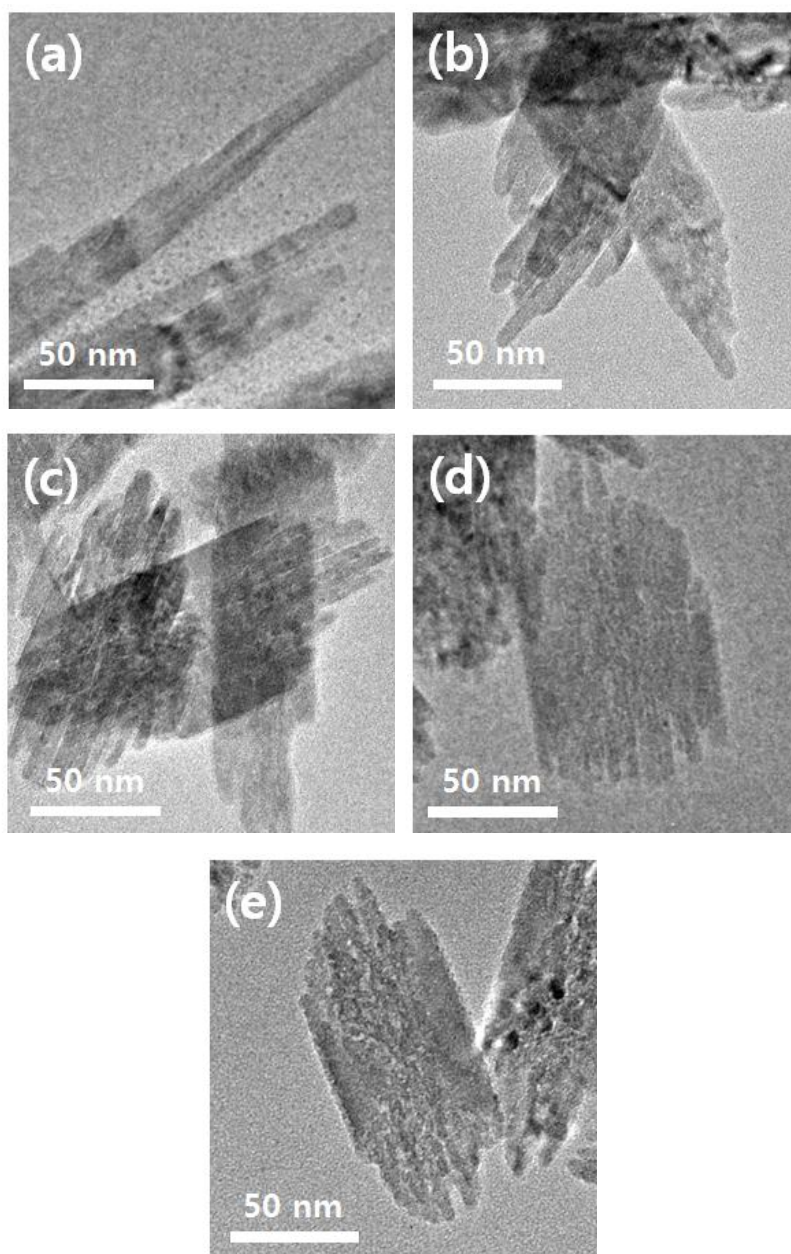


Figure 14. HRTEM images of SF/CuO nanoparticles prepared with different amounts of SF aqueous solutions in a precursor solution (low magnification); (a) SF0, (b) SF0.1, (c) SF0.5, (d) SF1.0 and (e) SF1.5.

SF/CuO 나노파티클의 HRTEM 이미지에서 나노막대의 형태는 파티클의 길이방향의 양 끝부분에서 더욱 명확하게 관찰 가능하다. SF 분자가 포함되지 않은 파티클(SF0)을 구성하는 나노막대의 폭이 약 12 nm 내외로 가장 넓었으며 전구체 용액에 SF를 첨가하여 제조한 파티클의 경우 이 나노막대의 폭이 절반수준으로 줄어든 것을 확인할 수 있었다. SF0.1 파티클의 경우 6.6 nm의 폭을 가지는 나노막대들로 구성되었지만 SF 함량이 어느 일정량을 넘은 SF/CuO 나노파티클을 구성하는 나노막대의 폭은 유사한 값(약 5.3 nm)을 갖는 것으로 나타났다(Table 10).

또한 전구체 용액에 SF 수용액을 첨가하여 제조한 SF/CuO 나노파티클을 구성하고 있는 나노막대들 사이에 빈공간이 존재하는 것처럼 보인다. HRTEM 이미지(Figure 14)에서 각 파티클의 공극이 명확하게 관찰되는 것은 아니지만 파티클 내에서 관찰되는 명암 차이를 통해 SF/CuO 파티클이 메조포러스(mesoporous)한 구조일 것이라 짐작할 수 있다. 흥미로운 것은 이렇게 관찰되는 빈 공간 중 어떤 것은 파티클의 길이 방향으로 존재하고 파티클의 양쪽 옆 부분은 매끈하게 가득 채워진 것처럼 보인다는 것이다. Fei 등의 연구에서도 SF를 이용하여 제조한 CuO의 내부가 불균일한 것처럼 관찰되어 HRTEM을 이용하여 각 부분을 관찰한 결과 가득 채워져 보이는 부분이 보다 조밀하게 결정구조가 형성되어 있는 것으로 보고하고 있다[22].

지금까지 FE-SEM, HRXRD, FT-IR 및 HRTEM 측정 결과를 이용하여 SF/CuO 나노파티클의 형태학적 구조 및 결정구조를 분석해 보았다. 그 결과 본 논문에서 제조한 SF/CuO 나노파티클이 전구체 용액의 SF의 첨가량에 관계없이 모두 거의 같은 격자상수 값을 가지는 단사정계 CuO 결정입자로 이루어져 있음을 알 수 있었고 그 결정입자들이 SF 첨가량에 따라 서로 다른 너비의 나노막대를 형성하고 있는 것을 관찰할 수 있

Table 10. Width of nanorods measured from HRTEM images of SF/CuO nanoparticles.

Sample	SF0	SF0.1	SF0.5	SF1.0	SF1.5
Width (nm)	11.9±3.1	6.6±2.1	5.3±1.2	5.3±0.9	5.3±1.3

었다. 또한 나노막대들로 이루어진 전체 파티클의 형태학적 구조도 달라지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 전구체 용액에 존재하는 SF 분자가 단사정계 CuO 결정입자들이 응집 또는 자기조립 하는데 영향을 끼쳤을 것이라고 추측할 수 있다. 결정입자들이 SF의 첨가량에 따라 어떻게 서로 다른 형태학적 구조를 가지는 나노파티클로 형성되어 가는지 확인하기 위하여 SAXS를 이용하여 파티클의 산란패턴을 관찰해 보았다.

Figure 15a는 SF/CuO 파티클의 SAXS 산란패턴을 산란벡터 (scattering vector, q)와 산란강도를 축으로 한 그래프로 나타낸 것이다. 일반적으로 SAXS 산란패턴은 매우 작은 산란각 2θ 영역에서 측정되므로 패턴을 효율적으로 관찰하기 위하여 X-선 회절과 달리 q 를 축으로 산란패턴을 나타낸다. q 는 산란각 2θ 와 X-선의 파장 λ 를 이용하여 식 (17)을 통해 계산할 수 있다.

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (17)$$

본 논문에서 제조한 SF/CuO 나노파티클의 SAXS 산란패턴은 측정된 영역에서 전체적으로 단조롭게 감소하는 경향을 보인다. 이는 산란을 일으키는 파티클 입자가 무작위로 분포되어 있으며 입자간의 상대적인 위치에 큰 상관관계가 나타나지 않음을 의미한다[133].

한편 Figure 15b는 산란패턴의 q 와 산란강도의 자연로그값을 축으로 나타낸 그래프이다. SF0, SF0.1 파티클과 달리 전구체 용액에 SF 수용액 첨가량이 증가할수록 $\ln(q)$ 와 $\ln[I(q)]$ 사이의 관계가 선형관계를 벗어나 $-2.5 < \ln(q) < 2$ 영역에서 불룩하게 솟아오른 부분이 분명하게 관찰된다. 이 영역에서의 산란벡터 범위에 해당하는 결정면의 간격(d)을 계산하기 위하여 식 (17)을 Bragg's law($\lambda = 2d \sin\theta$)와 연립한 식 (18)을

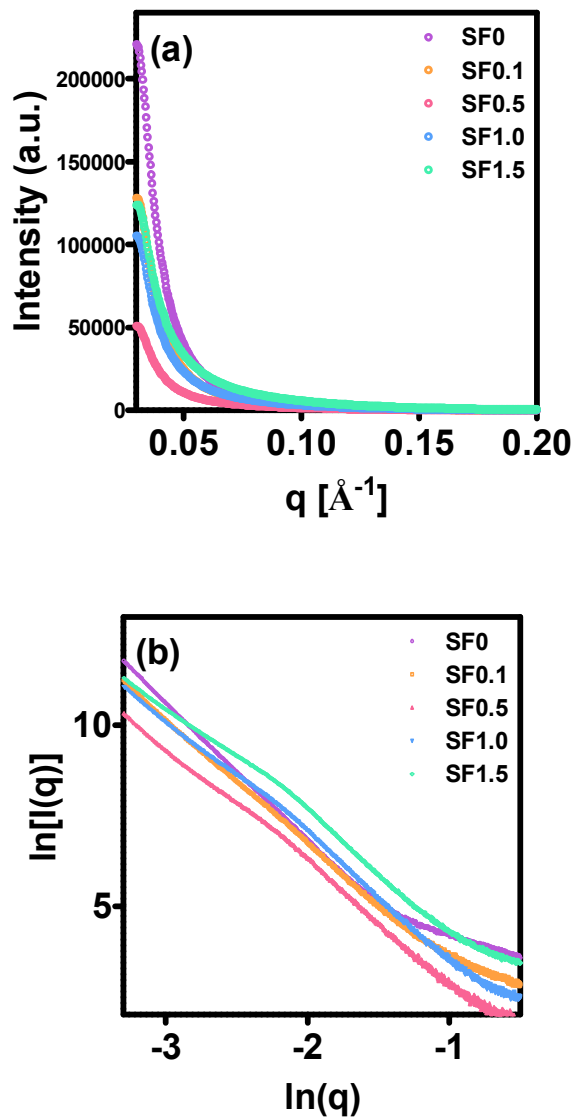


Figure 15. (a) SAXS intensity profiles and (b) its $\ln(q)$ vs $\ln(I(q))$ curves of SF/CuO nanoparticles.

이용하였다.

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad (18)$$

식 (18)을 통해 $-2.5 < \ln(q) < 2$ 영역은 결정면의 간격이 $46 \text{ \AA} < d < 76 \text{ \AA}$ 에 해당하는 영역이며 이는 투과전자현미경 이미지의 파티클의 끝 부분에서 선명하게 확인되었던 나노막대 너비(Table 10)의 범위와 유사한 것을 알 수 있다. 따라서 이 영역에서의 산란패턴은 나노파티클을 구성하는 나노막대의 너비에 대한 정보라고 판단할 수 있다. 전구체 용액에 SF 수용액의 첨가량이 증가할수록 이 부분이 더욱 볼록하게 솟아오른다는 것은 해당 영역의 크기를 가지는 결정구조체인 나노막대가 더욱 반복적으로 존재한다는 것을 의미한다. 이를 통해 SF 수용액 첨가량이 증가할수록 비슷한 크기의 나노막대들이 더 많이 반복되어 형성되며, 형성되는 나노막대들의 평균 길이가 짧아질 것임을 알 수 있다. HRTEM 이미지를 통해 확인한 SF/CuO 나노구조 파티클을 구성하는 나노막대들과 FE-SEM 이미지에서 관찰한 파티클의 형태학적 구조특성을 SAXS의 $\ln(q) \text{ vs } \ln(I(q))$ 그래프와 종합적으로 고려할 때 나노파티클 형성시 나노막대들이 일렬로 나란하게 조립되어 형성될 것임을 예측할 수 있다. 또한 전구체 용액에 SF 수용액의 첨가량이 증가할수록 형성되는 나노막대들의 너비는 감소하지만 유사한 너비의 나노막대들이 더 많이 형성된다. 결과적으로 나노막대들이 일렬로 나란하게 배열되어 조립하는 현상이 더욱 반복적으로 일어나게 되어 파티클의 길이는 짧아지고 너비는 증가하는 것이다.

일반적으로 $I(q) \propto q^{-\alpha}$ 관계를 이용하면 산란강도와 산란벡터의 로그값을 축으로 나타낸 SAXS 산란 패턴에서 직선거동을 보이는 구간의 기울

기 α 값을 통하여 입자들의 응집의 거동을 추측할 수 있다. 이때 $1 < \alpha < 3$ 의 범위 내에 α 값을 가질 경우는 입자들이 질량 프랙탈(mass fractal)을 형성하여 α 값은 입자의 내부가 얼마나 채워져 있는지를 파악하는 정보로 이용되며 $3 < \alpha < 4$ 의 범위 내에 α 값을 가질 경우에는 입자들이 표면 프랙탈(surface fractal)을 형성하여 α 값은 표면의 매끄러움 정도를 파악하는 정보로 이용된다[134-137].

SF0.5 나노파티클의 경우 SAXS 산란패턴의 $\ln(q) vs \ln(I(q))$ 그래프에서 낮은 q 영역에서 2.79로 3보다 낮은 α 값을 보이다가 높은 q 영역에서는 3.64로 3보다 높은 값의 α 로 증가한 것을 볼 수 있다(Figure 16). SF0, SF0.1 파티클에서는 관찰되지 않던 이와 같은 현상을 SF1.0, SF1.5 파티클 SAXS 산란패턴의 $\ln(q) vs \ln(I(q))$ 그래프에서도 관찰할 수 있다. SF1.0, SF1.5 파티클에서 각각 낮은 q 영역에서 기울기 2.82, 2.52의 α 값을 보이다가 높은 q 영역에서는 3.76, 3.77로 증가한 것을 볼 수 있다. 전구체 용액에 일정량 이상의 SF 분자가 존재할 때 SF/CuO 나노파티클을 구성하는 결정구조 사이에 질량 프랙탈을 형성하는 것을 알 수 있다. 이는 전구체 용액에 존재하는 SF 분자에 의해 CuO 결정구조들이 치밀한 구조(compact structure)로 응집 또는 자기조립 되는 것을 방해받음을 의미한다. 그리고 낮은 q 영역에서 기울기가 SF0.5, SF1.0 파티클에 비해 SF1.5 파티클이 3에서 더 멀어지는 것으로 보아 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 양이 증가할수록 상대적으로 엉성한 구조(loose structure)를 이룰 것으로 보인다.

또한 산란패턴의 $\ln(q) vs \ln(I(q))$ 그래프에서 선형 구간의 기울기의 변화는 파티클 내부의 결정입자의 분포가 균일하지 않다는 것을 의미하며, 결정입자들이 응집체를 형성하고 다시 응집체들이 파티클을 형성한다는 것을 의미한다. 여기서 파티클을 구성하는 응집체 크기의 최소값 L 은 식

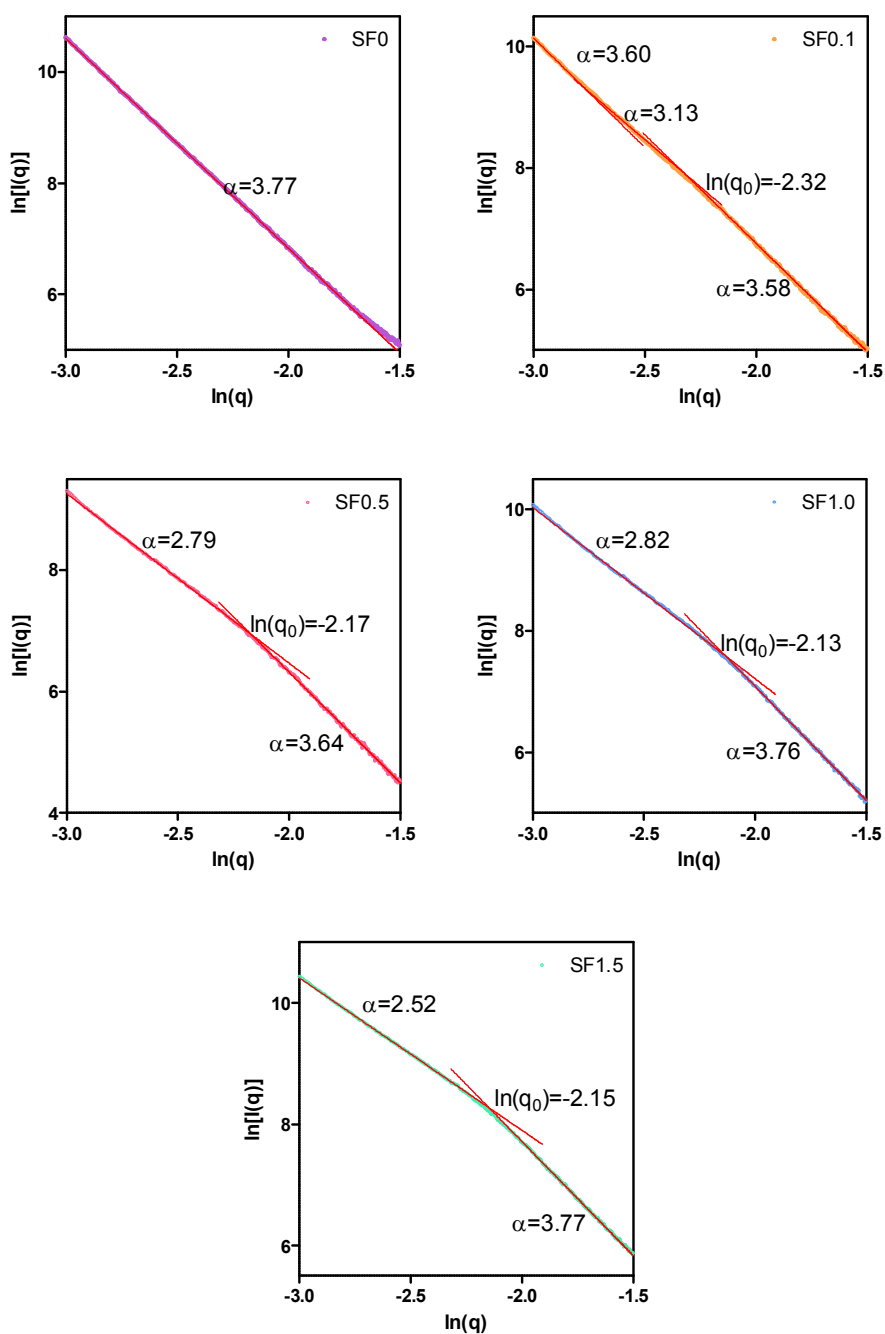


Figure 16. Fractal dimension of SF/CuO nanoparticles determined from SAXS results.

(18)로부터 다음 식 (19)를 얻을 수 있다[136].

$$L = \frac{2\pi}{q_0} \quad (19)$$

이때 q_0 의 자연로그 값 $\ln(q_0)$ 는 두 선형 구간의 교점의 $\ln(q)$ 축 좌표이다. 즉, SF0.5, SF1.0, SF1.5 나노파티클의 산란패턴은 파티클의 결정입자들이 크기 L 이상의 응집체를 표면 프랙탈을 이루며 형성하고($\alpha > 3$), 응집체들은 질량 프랙탈을 이루며 각 파티클을 형성하는 것($\alpha < 3$)임을 의미한다. Table 11에 SAXS 산란패턴의 $\ln(q) vs \ln(I(q))$ 그래프의 선형 구간에서의 기울기 및 절편값과 이를 이용하여 계산한 SF/CuO 나노파티클의 $\ln(q_0)$ 와 L 값을 정리하였다.

식 (19)에 의해 계산된 SF0.5, SF1.0, SF1.5 나노파티클을 구성하는 응집체 크기의 최소값은 각각 54, 53, 55 Å으로 HRTEM 이미지로부터 측정된 각 파티클을 구성하는 나노막대의 폭의 길이와 거의 같은 값을 가진 것으로 확인되었다(Table 10). 이러한 결과로부터 SF0.5, SF1.0, SF1.5 파티클의 결정입자들이 표면 프랙탈을 형성하며 폭 5.5 nm 내외의 나노막대들을 형성하고 이 나노막대들이 길이 방향으로 나란히 반복적으로 나열하여 너비가 넓은 파티클을 형성하게 된 것으로 유추할 수 있다. 또한 이러한 나노막대의 반복적 나열에 있어서는 앞서 언급한바와 같이 질량 프랙탈을 형성하고 있으므로 SF1.5 파티클에 비해 SF0.5, SF1.0 파티클의 내부가 상대적으로 더 치밀하게 채워져 있을 것이다.

이에 반해 SF0, SF0.1 파티클은 산란패턴의 기울기의 급격한 변화가 관찰되지 않는 것을 볼 수 있다. SF0 나노파티클의 경우 SAXS 산란 패턴의 $\ln(q) vs \ln(I(q))$ 그래프에서 매우 넓은 $\ln(q)$ 영역에서 α 의 값이

Table 11. Slope and intercept in linear section of SAXS profiles and calculated $\ln(q_0)$ and L value of SF/CuO nanoparticles.

Sample	slope	intercept	$\ln(q_0)$	$L(\text{\AA})$
SF0	-3.77	-0.70	-	
SF0.1	-3.60	-0.66	-2.77	100.23
	-3.13	0.66		
	-3.58	-0.40	-2.32	64.25
SF0.5	-2.79	0.88	-2.17	55.13
	-3.64	-0.97		
SF1.0	-2.82	1.57	-2.13	53.04
	-3.76	-0.43		
SF1.5	-2.52	2.87	-2.15	53.76
	-3.77	0.18		

3.77로 일정하게 나타났다. SF0 파티클의 경우 HRTEM 이미지를 통해 측정한 내부의 나노막대 폭이 11.9 nm 내외였다. 이 정도 크기에 대한 정보는 식 (19)에 의해 $\ln(q) = -2.95$ 부근에서 관찰할 수 있는데 본 논문에서 측정한 SAXS 산란패턴의 $\ln(q)$ 영역에서는 그 부근에 대한 정보를 충분히 얻기가 어려웠다. 한편, α 값이 3.77로 본 연구에서 제조한 SF/CuO 파티클 중 SF1.5 파티클의 $\ln(q) > -2.15$ 영역에서의 기울기와 함께 가장 높은 값을 보였다. 이러한 결과를 통해 SF0 파티클의 경우 단사정계 CuO 결정으로 구성된 기본 입자들이 치밀한 구조로 응집하여 표면 프랙탈을 이루고, 상대적으로 가장 매끈한 표면을 가지는 폭 11.9 nm의 나노막대들이 나열되어 형성되었을 것으로 판단할 수 있다. 또한 전구체 용액에서의 SF 분자의 존재는 결정입자들이 응집되어 형성하는 응집체의 크기를 줄일 것임을 말해준다.

SF0.1 파티클의 경우 SAXS 산란 패턴의 $\ln(q) vs \ln(I(q))$ 그래프에서 α 값이 전반부의 3.60과 후반부의 3.58 사이에 기울기가 줄어드는 짧은 구간이 관찰되었다. 그러나 이 영역에서도 $\alpha > 3$ 의 값(3.13)을 나타내어, SF0.5, SF1.0, SF1.5 파티클과는 다른 파티클 형성 과정이 있을 것이라 짐작할 수 있으며 여기에서 계산한 응집체 크기의 최소값 64Å도 투과전자현미경 이미지로부터 계산한 값과 유사한 것을 확인할 수 있다. 또한 3.60의 α 값은 표면 프랙탈을 형성하는 SF0 파티클의 패턴에서 관찰되는 기울기보다 낮은 값으로 이는 형성된 응집체들이 SF0.1 파티클을 이루는 과정에서 SF0 파티클과 마찬가지로 표면 프랙탈을 형성하지만 그에 비하여 표면이 상대적으로 거칠게 형성되어 있음을 의미하며 이는 전구체 용액에 존재하는 SF 분자에 의한 영향이라 할 수 있다.

일반적으로 소각 영역에서 이러한 기울기의 변화나 선형성의 변화는 Guinier 영역으로의 전이에 의해 관찰되는 것으로 알려져 있으며 이 영

역에서 식 (20)으로부터 회전반지름 R_g (radius of gyration)을 계산할 수 있다.

$$I(q) = I(0)\exp\left(\frac{-R_g^2 q^2}{3}\right) \quad (20)$$

그리고 계산한 R_g 로부터 입자의 모양에 따라 입자의 크기 R 도 계산할 수 있다. 이러한 원리는 Figure 15b의 $\ln(q) > -1.5$ 영역의 변화에서도 마찬가지로 적용될 수 있다[135]. 이 영역에서 power law의 선형성은 다시 Guinier 영역으로 전이되는 것을 확인할 수 있다. 여기서도 식 (20)을 이용하여 크기 R 의 입자를 구성하는 미세입자의 회전반지름 r_g 와 미세입자의 크기 r 도 계산할 수 있다. 이를 통해 크기 r 의 미세입자들의 결합(assembly)으로 이루어진 크기 R 의 입자들간의 재결합(reassembly)으로 파티클의 내부구조를 설명할 수 있다.

식 (20)을 이용한 R_g 의 계산에서 고려해야 할 것은 입자의 상태에 따라 다르지만 구형의 고체입자의 경우 위 식이 $qR_g \leq 1$ 영역에서 만족한다는 것이다. 본 논문에서 제조한 SF/CuO 파티클들의 SAXS 산란패턴으로부터 계산한 R_g 값은 SF의 함량에 관계없이 60 Å 내외로 계산되었으며 이 값은 가정에 의해 $q < 0.017 \text{ Å}^{-1}$ 의 영역에서 만족한다. 하지만 측정된 2θ 영역에서 유효한 산란강도를 보이는 q 의 영역은 $q > 0.03 \text{ Å}^{-1}$ 이며 이는 계산을 통해 얻은 R_g 의 값을 만족하는 영역에서 벗어난다. 따라서 제조한 SF/CuO 나노파티클을 구성하는 입자의 유효한 R_g 값을 측정하기 위해서는 더욱 작은 각의 영역까지 X-선 산란이 필요하다는 것을 알 수 있다.

한편, X선 광전자분광법을 이용하면 재료 표면의 원소변화를 측정할

수 있는데, SF/CuO 나노파티클의 경우 파티클 표면에서 CuO 결정이 어떻게 존재하고 있는지 예측할 수 있다. Figure 17은 SF/CuO 나노파티클의 Cu2p의 광전자 스펙트럼을 보여주고 있으며 933.38~933.48 eV와 953.28~953.38 eV에서 각각 Cu2p_{3/2}와 Cu2p_{1/2}의 결합에너지에 해당하는 피크가 나타나 모든 나노파티클 시료에서 Cu²⁺가 존재함을 확인할 수 있다. 여기서 Cu(OH)₂와 CuO 구조의 Cu2p 피크는 중첩되어 나타나기 때문에 특히 SF1.5 파티클의 경우 Cu(OH)₂ 구조의 존재 유무와 CuO 결정 구조에 대한 형성 비율을 판정하기는 어렵다. 한편 943.48~943.58 eV와 961.88~962.18 eV에서 관찰할 수 있는 피크는 각각 Cu2p_{3/2}와 Cu2p_{1/2}의 shake up satellites에 의한 피크로서 금속 원소에 있어서 이 피크는 광전자가 가전자대의 전자와 상호작용하여 보다 높은 에너지 준위로 여기될 때 발생할 수 있으며 이로 인해 Cu2p_{3/2}와 Cu2p_{1/2}의 결합에너지보다 높은 결합에너지 영역에서 위성 구조를 생성하는 것으로 알려져 있다 [13].

또한, 모든 SF/CuO 나노파티클의 O1s의 스펙트럼에서 529.48 eV에 위치한 피크를 확인할 수 있으며 각 스펙트럼의 530.98~531.18 eV에서 또 다른 솔더 피크가 관찰되었다(Figure 18). 전자는 CuO 구조의 O²⁻에 기인하는 피크이며 후자는 수산기에 의한 것으로 알려져 있다[138]. 이들 두 개의 피크를 분할하여 SF/CuO 나노파티클의 A_a(529.48 eV에서의 피크 넓이)와 A_b(530.98~531.18 eV에서의 피크 넓이)를 계산하여 Table 12에 나타내었다. SF의 양이 증가할수록 전체 O1s 피크에서 차지하는 A_a의 비율이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있는데 이는 SF/CuO 나노파티클 제조시 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 양이 증가할수록 파티클 표면에 CuO 구조형성의 비율이 감소하는 것을 의미한다.

한편, N1s 광전자 스펙트럼을 관찰함으로써 SF/CuO 나노파티클 표면

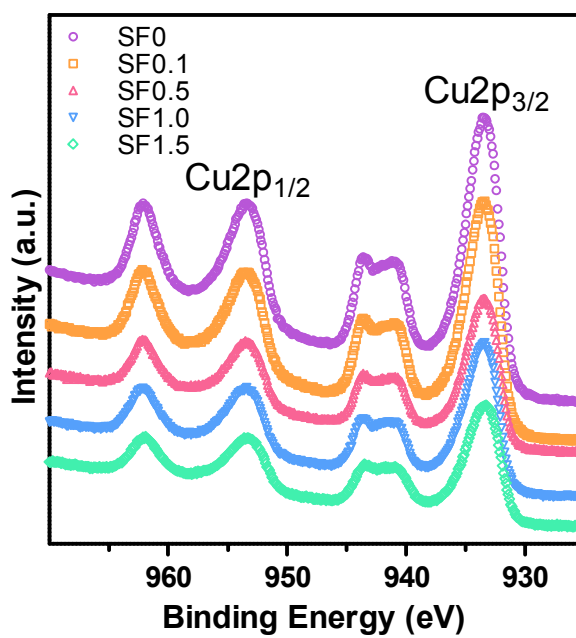


Figure 17. XPS spectra of Cu₂p for SF/CuO nanoparticles.

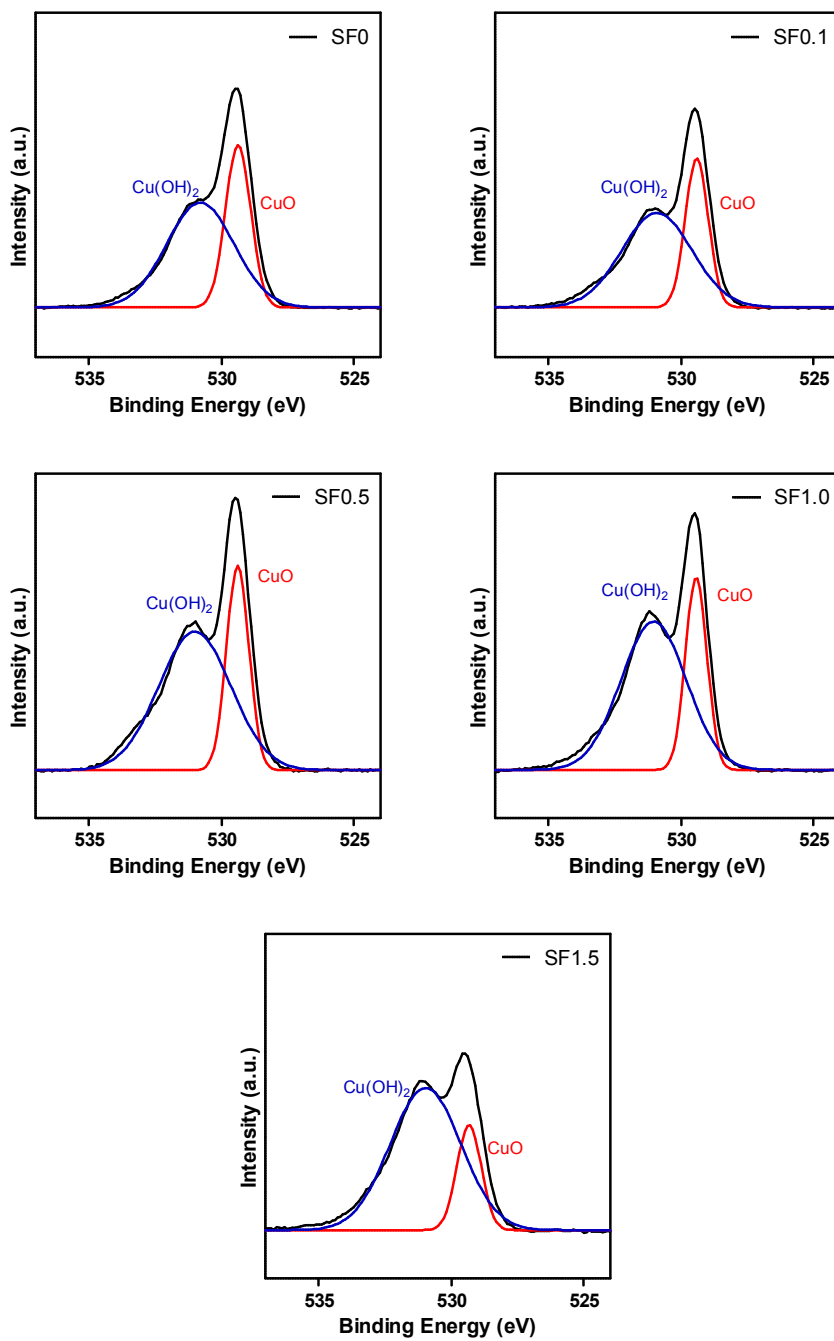


Figure 18. XPS spectra of O1s for SF/CuO nanoparticles.

Table 12. Area of O^{2-} peak at 529.48 eV (A_a), area of charged oxygen from air and/or $Cu(OH)_2$ at 530.98~531.18 eV (A_b) and relative ratio of A_b in total O1s peak area.

	SF0	SF0.1	SF0.5	SF1.0	SF1.5
A_a	78361.9	65561.7	45498.5	41164.8	25525.2
A_b	135170.2	126841.5	99491.9	96341.2	100073.3
A_b / A_{a+A_b}	0.63	0.66	0.69	0.70	0.80

에 SF 분자의 존재 여부를 확인하고 그 양을 추정할 수 있다. Figure 19는 SF/CuO 나노파티클의 N1s 스펙트럼이며 파티클 표면에 존재하는 N의 질량으로부터 나노파티클에 함유되어있는 SF의 양을 계산하였다 (Table 13). SF0 나노파티클의 N1s 피크는 거의 관찰되지 않았으며 예상한 바와 같이 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액이 증가함에 따라 N1s의 광전자 스펙트럼의 피크가 점점 커지고 파티클 표면의 N 원소백분을 역시 증가하는 것으로 나타나 제조된 나노파티클 표면에 SF의 존재와 그 함량이 증가하는 것이 확인되었다.

N의 원소 백분율을 기준으로 질량 백분율을 계산하고 SF0 파티클의 N 함량은 0%이라고 가정하여 SF/CuO 나노파티클 내의 SF의 함량을 보정한 결과 Table 13에 나타낸 바와 같이 전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 양이 증가할수록 표면에 존재하는 SF함량이 비례하여 증가하는 것으로 나타났다. 이 때 N의 원소 백분율로부터 SF함량의 계산은 SF의 XPS 분석 결과에서 N의 원소 백분율이 18.21 At%가 나왔던 결과[139]를 참고하고 SF 내의 N함량이 20.61 wt%임을 이용하여 계산하였다. 파티클 표면의 SF의 함량은 전구체 용액에 첨가한 SF의 양에 비해서 상대적으로 적은 것으로 나타났는데 이는 앞서 언급한 바와 같이 SF 분자가 파티클의 형태학적 구조를 변화시키는 역할도 하지만 CuO 입자와의 상호작용으로 안정한 상태를 이루고 결과적으로 파티클로 조립되지 않아 침전되지 않고 상층액에 존재하는 경우도 있기 때문이다.

전구체 용액에 첨가된 SF의 양에 비해 제조된 SF/CuO 파티클 표면에 존재하는 SF의 양이 상대적으로 적음에도 불구하고, 파티클 표면의 SF 분자의 함량 증가는 염료의 흡착 과정에 SF의 역할을 기대하게 한다. 음이온성의 SF 분자에 의해 양이온성 염료인 메틸렌 블루의 흡착에 우수한 흡착능을 보인다는 Xiao 등의 연구[140]를 통해 파티클 표면의

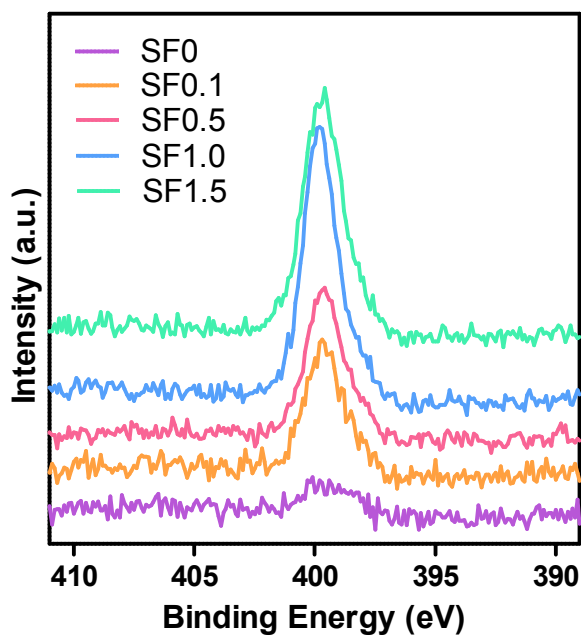


Figure 19. XPS spectra of N1s for SF/CuO nanoparticles.

Table 13. Atomic (At) and weight content (wt) of N and calculated weight content of SF in SF/CuO nanoparticles.

	SF0	SF0.1	SF0.5	SF1.0	SF1.5
At% of N in XPS spectra	0.50	1.15	1.76	3.30	3.51
wt% of N in XPS spectra	0.25	0.65	1.12	1.99	2.27
corrected wt% of N in SF/CuO	0	0.40	0.87	1.74	2.02
calculated wt% of SF	0	1.94	4.22	8.44	9.80

SF 분자의 존재가 메틸렌 블루의 흡착 및 광분해에 긍정적인 영향을 줄 수 있음을 짐작할 수 있다.

이상의 결과들을 통해 CuO 나노파티클(SF0)의 나노구조체는 다음과 같은 단계적 구조로 형성되었을 것으로 추측된다(Figure 20). 길이 515 nm, 너비 65 nm의 긴 실 형태의 CuO 파티클은 너비 11.9 nm의 나노막대들이 일렬로 배열하여 구성하고 있으며 나노막대는 $a=4.73 \text{ \AA}$, $b=3.43 \text{ \AA}$, $c=5.13 \text{ \AA}$, $\beta=99.95^\circ$ 의 단사정계 CuO 결정입자가 표면 프랙탈을 형성하며 매우 치밀하게 채워져 있을 것이다. 전구체 용액에 SF 수용액이 첨가된 경우에도 거의 같은 격자상수의 단사정계 결정입자가 표면 프랙탈을 형성하며 나노막대를 이루고 있다는 것은 변함이 없지만 나노막대의 너비는 크게 달라진다. 또한 나노막대들이 SF/CuO 나노파티클과 같은 형태학적 구조로 형성되어 가는 과정에서의 프랙탈 정보도 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다. 이는 CuO의 결정입자가 나노막대를 형성하는 과정에서부터 SF 분자에 의한 영향이 나타난다는 것을 의미하며 금속이온 결정입자와 SF 분자가 상호작용을 한다는 다른 연구결과와도 일치된다 [22, 38, 40, 48].

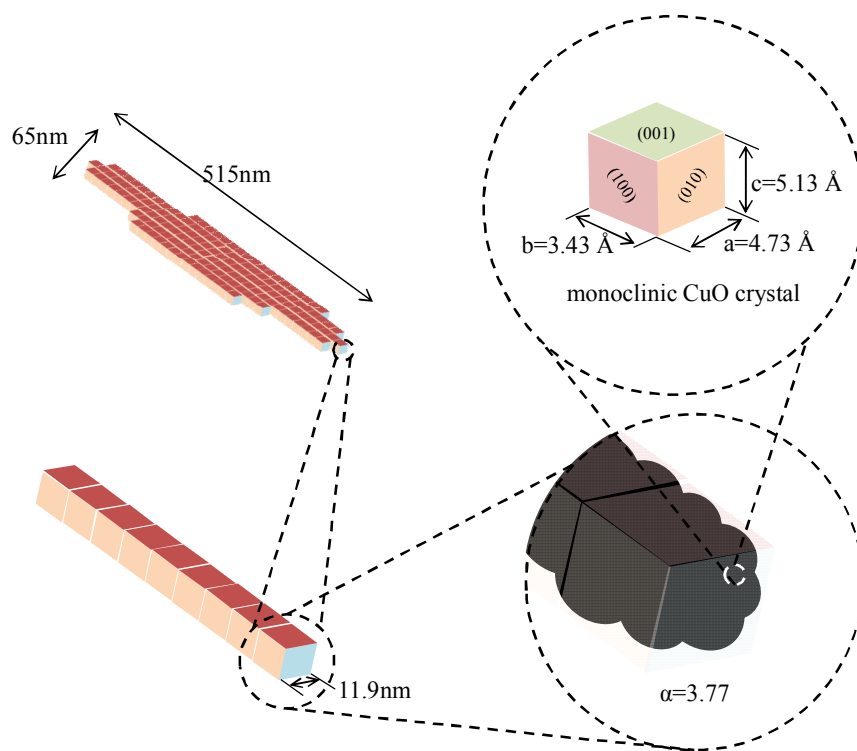


Figure 20. Schematic illustration for the formation of CuO nanostructured particle(SF0).

4.2.3 열분해 거동

SF/CuO 나노파티클의 형태학적 구조 및 결정구조를 살펴본 결과 나노파티클에 포함된 SF 분자의 양에 따라 단사정계 CuO 결정이 서로 다른 프랙탈을 형성하며 응집하여 다양한 크기의 나도막대를 형성하고 이들이 나란히 나열되어 조립하여 서로 다른 종횡비를 가지는 SF/CuO 나노파티클이 만들어지는 것으로 확인되었다. 그리고 FT-IR 스펙트럼에서 아마이드 I, III에 의한 흡수 피크가 나타나는 것으로부터 나노파티클 내부에 SF 분자의 존재 가능성을 확인하였고 X-선 광전자 분광 스펙트럼의 N함량을 통해 SF/CuO 나노파티클 표면에 SF 분자의 존재도 확인하였다. 하지만 파티클 내에 존재하는 SF의 총량은 확인되지 않아 이를 간접적으로 알아보기 위하여 TGA 분석을 통한 전반적인 열분해 거동을 살펴보았다.

Figure 21은 SF/CuO 나노파티클의 TGA 열분해 곡선을 나타낸 것이다. SF 분자를 첨가하지 않은 CuO 나노파티클(SF0)은 200~300 °C 부근에서 약 5.8% 정도의 중량 감소가 일어나는 것으로 관찰되었으며 SF 함량이 높은 SF/CuO 나노파티클(SF1.5)을 제외하고는 모든 나노파티클 시료에 포함된 SF 함량 차이에 따른 최종 중량감소량만 다를 뿐 열분해 거동은 유사하게 나타났다. 최대 600 °C의 온도범위 내에서의 TGA 열분해 곡선으로부터 SF/CuO 나노파티클의 총중량 감소량을 확인하고 각 파티클 시료의 SF 함량(wt.%)을 계산하였다(Table 14). SF0.1, SF0.5, SF1.0 파티클의 SF 함량은 각각 0.6, 1.7, 4.0%로 계산되었으며 이 값은 SF/CuO 나노파티클 제조 시 전구체 용액에 첨가된 SF 절대량에 비해서는 적은 양이지만 나노파티클 내에 포함된 SF량은 시료간 유사한 비율을 갖는 것으로 나타났다.

그러나 SF 함량이 매우 높은 SF1.5 파티클의 경우에는 총중량 감소

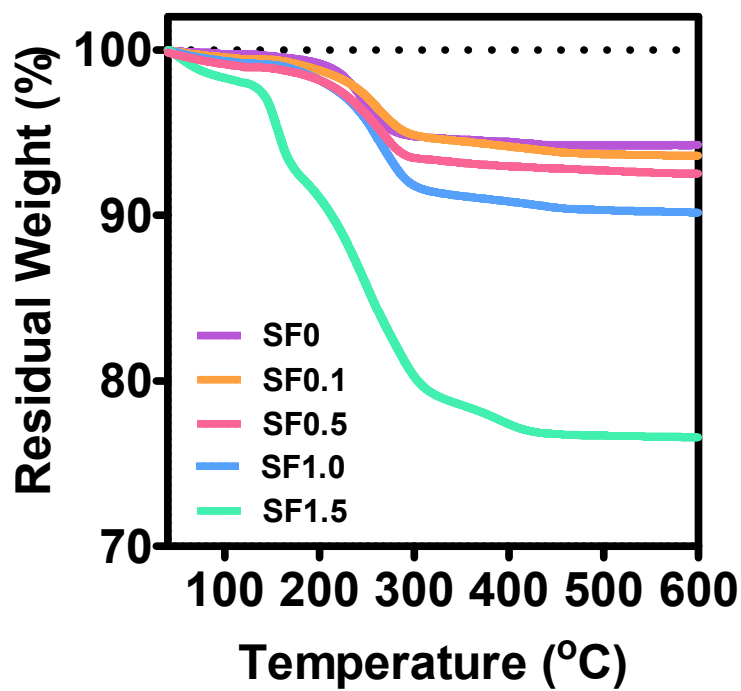


Figure 21. TGA curves of SF/CuO nanoparticles.

Table 14. Total weight loss and weight content of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and SF in SF/CuO nanoparticles.

Sample ID	SF0	SF0.1	SF0.5	SF1.0	SF1.5
Total weight loss (%)	5.8	6.4	7.5	9.8	21.6*
Weight content of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (%)	–	–	–	–	5.8*
Weight content of SF (%)	0	0.6	1.7	4.0	10.0
Weight content of SF in precursor solution (wt.%)	0	5.9	23.9	38.6	48.5

*correction values due to a water vapor evaporation at 100°C (ca. 2.0% weight loss)

가 현저히 일어나는 영역이 SF의 열분해에 의해 일어나는 200~300 °C 부근 이외에도 150~200 °C 부근에서 중량 감소가 일어나는 것이 확인되었다. 이 영역에서의 중량 감소는 SF1.5 나노파티클에 존재하는 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조가 열에 의해 CuO 구조로 전환이 일어나며 물 분자를 잃는 과정에서 발생한다[141]. 이를 바탕으로 SF1.5 파티클의 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조와 SF 분자의 함량을 계산한 결과 각각 5.8, 10.0%로 나타났다.

SF는 결정구조 내에 GAGAGS의 아미노산 반복서열을 갖고 있으며 글루탐산과 아스파르트산 같은 분자사슬 양 말단에 전하를 띠는 아미노산의 존재로 인해 수용액 내의 SF 분자의 자기조립 및 응집이 가능하다고 알려져 있다[142]. 또한 SDS가 존재하는 환경에서 SF 분자가 랜덤 코일(random coil)구조에서 β -sheet 구조로의 전이가 보다 빠르게 일어나는 것도 보고되었다[143]. 따라서 SF/CuO 나노파티클을 합성하기 위해 전구체 용액에 첨가된 SF 분자들은 시간이 지남에 따라 용액 내에서 스스로 안정적인 구조로 존재할 가능성이 높다고 예측할 수 있다. 전구체 용액 제조시 첨가한 SF 분자의 양에 비해 제조된 나노파티클에 포함된 SF 양이 상대적으로 적은 것은 전구체 용액에서 형성된 SF/CuO 나노파티클의 결정입자 및 그 응집체들이 조립되는 과정에서 SF 분자가 일부만 템플릿으로 작용하여 나노파티클에 포함되기 때문으로 판단된다. 이는 SF 분자가 SF/CuO 나노파티클의 형성 과정에 영향을 주어 형태학적 구조를 변화시키는 역할을 하지만 전구체 용액 내에서 SF 분자들 자체의 응집 및 자기조립이 일어나 안정된 구조체로 존재하기 때문이다.

또한 앞서 언급한바와 같이 구리 이온과 SF 분자의 상호작용으로 안정한 구조를 이루어 파티클로 조립되지 않은 채로 존재하는 경우도 있기 때문으로 생각된다. 18시간 반응 후 상층액의 갈색이 전구체 용액에 첨가된 SF 수용액의 양이 증가할수록 진해지는 것(Figure 2b)도 형성된

CuO 결정입자 및 이들의 응집체들이 최종 SF/CuO 파티클로 조립이 이루어지지 않고 안정적으로 존재함을 의미한다. 이러한 현상은 전구체에 SF 수용액의 첨가량이 증가함에 따라 최종 제조한 SF/CuO 나노파티클의 수율이 감소하는 결과를 야기한다(Figure 3).

4.2.4 성질

본 논문은 SF를 템플릿으로 사용하여 CuO 나노구조 파티클을 합성하고 제조된 SF/CuO 나노파티클의 구조 특성과 SF 분자가 CuO 결정구조로 이루어진 나노파티클의 형성에 미치는 영향을 규명하고 파티클의 광촉매 성능을 평가할 목적으로 실험과 분석을 수행하였다. 금속산화물 나노파티클이 광촉매로서 작동하는 원리로부터 광촉매 성능이 빛 에너지를 받아 전자와 정공을 생산하는 능력이며 나노파티클의 형태학적 구조와 표면의 성질 및 공극의 구조에 따라서 빛 에너지로부터 전자와 정공을 생산하는 능력이 달라진다는 것을 알고 있다[23]. 하지만 전자-정공쌍이 생성되는 것은 한 가지 요소에 의해 결정되지도 않을 뿐 아니라 그것 자체가 광촉매로서의 성능을 의미하지도 않는다. 생성된 전자-정공쌍이 재결합하는 정도에 따라 광촉매 성능도 달라질 수 있으며, 표면의 전위나 수용액 환경에서의 제타사이즈와 같은 표면 특성에 따라 달라질 수도 있다. 따라서 제조한 SF/CuO 나노파티클의 광촉매로서의 성능에 영향을 미칠 수 있는 요소들에 대한 평가를 위하여 SF/CuO 파티클의 광학 특성과 표면 특성을 살펴보았다.

4.2.4.1 광학 특성

SF/CuO 나노파티클의 광학 밴드갭 에너지를 측정하기 위하여 UV-vis 분광분석을 수행하고 흡광 스펙트럼을 Figure 22에 나타내었다. 모든 파티클의 흡광 스펙트럼에서 O2p 오비탈(orbital) 전자의 Cu3d 오비탈로의 여기[23]에 의한 250-360 nm 영역의 파장에서 약하고 넓은 밴드를 보이고 파장이 길어질수록 흡광도가 감소하는 모습을 관찰할 수 있다.

SF/CuO 나노파티클의 흡광 스펙트럼으로부터 계산한 Kubelka-

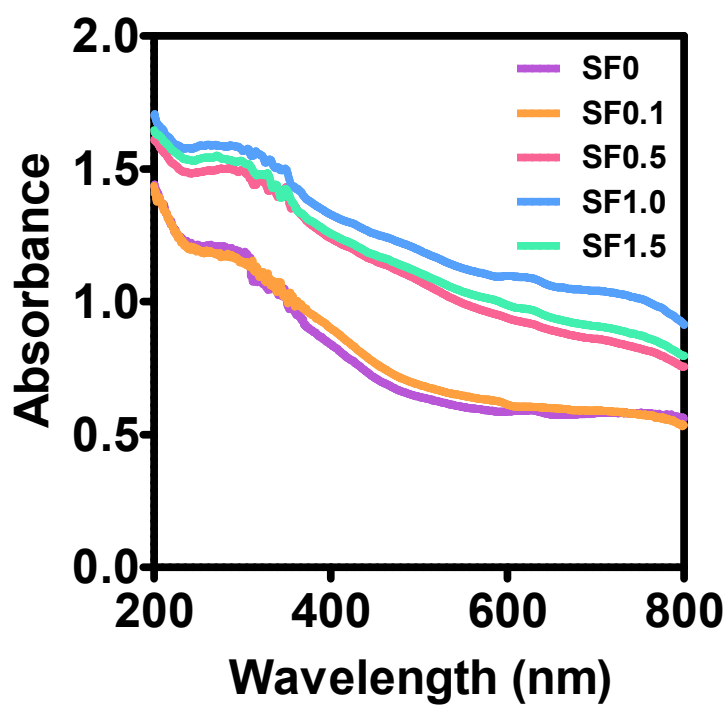


Figure 22. UV-vis spectra of SF/CuO nanoparticles.

Munk 그래프를 Figure 23에 나타내었으며 그래프의 선형 구간을 지나
는 접선의 E(eV)축의 절편을 밴드갭 에너지로 추정하였다[122]. SF/CuO
나 노파티클의 밴드갭 에너지는 SF 함량에 관계없이 모두 1.90-2.00 eV
로 모두 유사한 값을 가지며 벌크(bulk) CuO 광촉매의 밴드갭 에너지로
알려진 1.40 eV[144]보다 높은 것을 확인할 수 있었다. 광촉매는 빛 에너
지에 의해 전자-정공 쌍을 생성하여 화학반응을 촉진시키는 물질이며
벌크 CuO 광촉매는 태양광의 가시광선 영역을 효율적으로 흡수하여 전
자-정공 쌍을 생성하지만 좁은 밴드갭 때문에 생성된 전자-정공 쌍이
빠르게 재결합하여 광촉매 반응에 이용하지 못해 광촉매효율이 낮은 것
으로 알려져 있다[13]. 본 논문에서 제조한 SF/CuO 나노파티클은 밴드
갭 에너지가 벌크 CuO 보다 넓어 광촉매 효율이 더 우수할 것으로 기대
다.

CuO 나노파티클의 크기[71]나 종횡비[23]에 따라 밴드갭 에너지의 차
이를 보이는 연구 결과들이 보고되었지만 SF/CuO 나노파티클의 밴드갭
에너지는 SF 함량의 증가에 따른 종횡비 및 파티클 크기의 감소에도 모
두 유사한 값을 가지는 것으로 나타났다. 이는 파티클 제조시 전구체 용
액에 SF 분자의 첨가여부에 관계없이 제조된 파티클의 빛 에너지를 통
한 전자-정공 쌍 생성 능력은 차이가 없다는 의미이다. 하지만 밴드갭
에너지가 거의 같은 시료들 사이에도 전자-정공 쌍의 재결합을 방해하
는 능력에 따라 광분해 효율에 큰 차이를 보이는 연구 결과[24]를 통해
밴드갭 에너지 외에도 다양한 요소들에 의해 SF/CuO 나노파티클의 광
촉매 성능이 결정될 것임을 알 수 있다.

4.2.4.2 표면 특성

SF/CuO 나노파티클의 표면 전하를 살펴보기 위하여 10 mg의 파티클

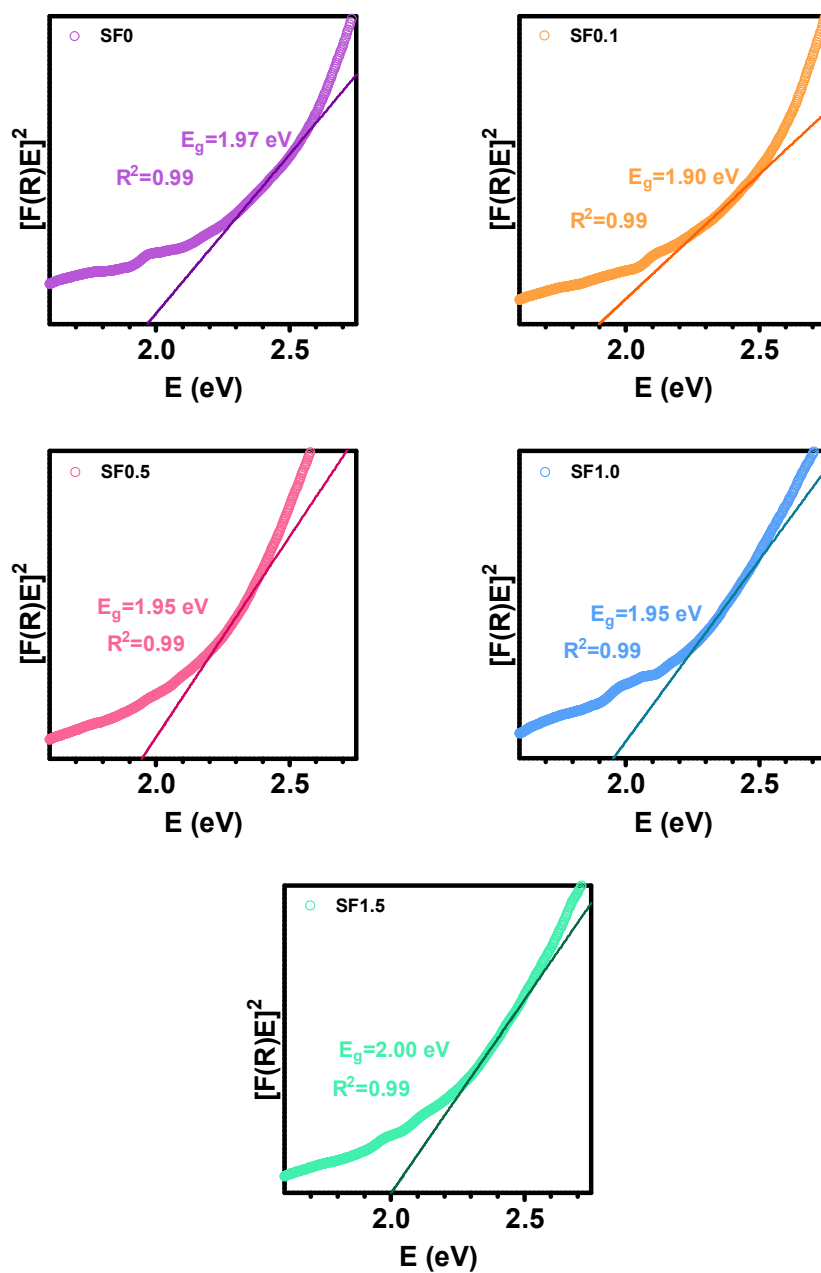


Figure 23. Kubelka-Munk equation plots of SF/CuO nanoparticles.

을 30 ml의 증류수에 분산시킨 후 제타전위 측정을 실시하였다. 측정된 조건에서 SF0 나노파티클 시료는 음의 제타전위(-11.3 mV)를 나타내었고 SF가 첨가된 SF0.1, SF0.5, SF1.0 파티클은 17-26 mV의 높은 양의 제타전위를 나타내었으며 SF1.5 파티클은 양의 제타전위를 나타내긴 하였지만 0에 가까운 값을 나타내었다(Table 15).

제타전위는 나노파티클의 표면에서의 해리와 이온 흡착에 의해 발생하며 양 또는 음의 여부와 관계없이 높은 제타전위를 가진다는 것은 그 파티클을 분산시킨 매질에서의 응집이나 엉김(flocculation)에 대한 안정성을 가진다는 의미이다. 응집이나 엉김에 대한 안정성의 차이에 따라 파티클을 용액 내에서 분산시켰을 때 시간에 따른 변화에 차이가 발생한다. 나노파티클의 제타전위가 낮아 분산된 용액 내에서 응집이나 엉김이 일어나면 침전이 일어날 것이며 용액 내 분산되어 있는 파티클의 양은 감소한다. 본 논문에서와 같이 오염물을 분해시키기 위한 광촉매로서 제조한 파티클이 응집이나 엉김에 대한 안정성이 낮으면 상대적으로 오염물과 접촉하여 오염물을 흡착하거나 광분해 할 수 있는 기회가 줄어든다. 따라서 제타전위를 측정한 중성 조건의 오염물을 제거하고자 할 때 제타전위가 0에 가까운 SF1.5 파티클에 비하여 다른 SF/CuO 나노파티클들이 오염물과 접촉할 수 있는 기회가 더 많을 것이다.

또한 제타전위 측정 결과는 SF0 파티클의 등전점이 다른 SF/CuO 나노파티클에 비해 낮으며 이는 SF 분자를 함유한 파티클이 더 넓은 pH 범위에서 양의 표면전하를 가질 것임을 나타낸다. 종합적으로 SF0.1, SF0.5, SF1.0 파티클은 SF0 파티클에 비하여 더 넓은 범위에서 음전하를 띄는 오염물 분자와 상호작용하기 유리할 것이지만 양전하를 띄는 오염물 분자와의 상호작용에는 불리할 수 있다고 예측된다.

한편 광촉매 반응이 이루어지는 수용액 환경에서 SF/CuO 나노파티클

Table 15. Zeta potential and zeta size of SF/CuO nanoparticle

Sample	Zeta potential (mV)	Zeta size (nm)
SF0	-11.27 ± 0.15	159 ± 5
SF0.1	24.67 ± 0.15	85 ± 10
SF0.5	25.97 ± 0.60	92 ± 9
SF1.0	17.37 ± 0.65	98 ± 12
SF1.5	1.47 ± 0.41	926 ± 51

의 제타사이즈(입자의 브라운운동 속도 측정을 통해 이루어지는 입자크기, hydrodynamic diameter를 의미함)를 살펴보(Table 15), SF0 파티클보다 SF0.1, SF0.5, SF1.0 파티클의 제타사이즈가 더 작으며 그 값은 FE-SEM을 통해 관찰한 각 파티클의 길이 및 너비보다 작은 것을 확인할 수 있다. 앞서 SAXS 분석을 통해 각 나노파티클이 일정한 폭의 나노막대로 구성되어 있다는 것을 확인하였으므로 실제 수용액 환경에서도 나노막대들로 각 입자들이 이루어져있을 것이라는 것을 짐작할 수 있다. 이 나노막대의 너비가 SF0 파티클이 약 12 nm으로 가장 넓고 SF가 첨가되었을 때 그 너비가 감소하는 것으로 나타났고(Table 10), CuO 파티클의 형성 메카니즘에 의해 나노막대의 길이도 SF0 파티클이 가장 길 것으로 추측되었다. 이로부터 SF0 파티클이 수용액 환경에서 더 넓고 긴 나노막대들로 입자들이 구성되어 있을 것이므로 제타사이즈가 다른 SF/CuO 파티클들보다 크게 나타난 것임을 짐작할 수 있다.

한편, 제타사이즈 측정 결과 SF1.5 파티클의 크기가 다른 SF/CuO 파티클들에 비해 월등히 큰 것으로 나타났는데 수용액 환경에서의 이 크기의 차이를 간접적으로 확인해보고자 각 SF/CuO 나노파티클을 수용액에 희박 농도로 분산시킨 후 FE-SEM으로 관찰하였다(Figure 24). 건조과정에서 입자간의 응집이 일정하지 않게 더 일어나 제타 사이즈에서 측정되었던 크기보다 훨씬 크고 불규칙적이었지만 전체적인 크기의 경향은 제타사이즈의 크기 경향과 같이 SF1.5 파티클의 크기가 다른 파티클들에 비해 훨씬 큰 것으로 나타났으며 SF를 함유한 SF0.1~SF1.0 파티클이 SF0 파티클에 비해 작은 것으로 나타났다(Figure 25). 각 SF/CuO 파티클의 응집된 구조체 크기는 SF0.1 파티클과 SF1.0 파티클 사이를 제외한 모든 파티클간 ANOVA one-way 분석을 통해 $P < 0.05$ 수준에서 통계적 유의성이 있음을 확인하였다. SF1.5 파티클의 수용액 환경에서의

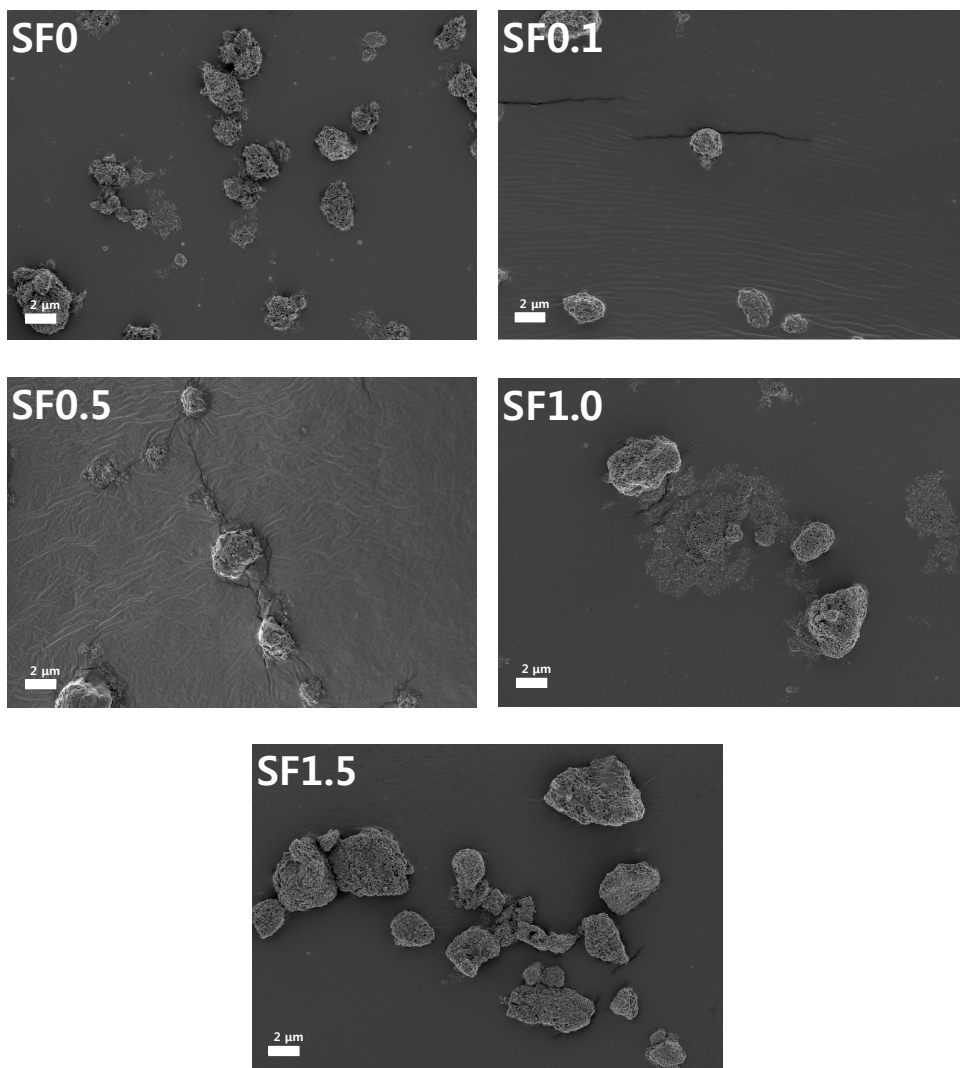


Figure 24. FE-SEM images of aggregate of dispersed SF/CuO nanoparticles.

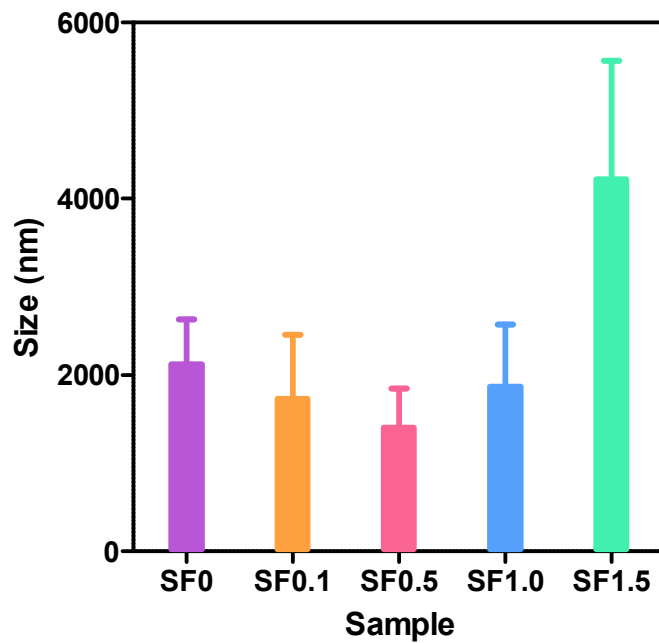


Figure 25. Aggregate size of dispersed SF/CuO nanoparticles.

이러한 크기는 제타전위가 0에 가까워 파티클 표면의 반발력에 기인하며 크기 차이로부터 SF1.5 파티클의 광분해능이 다른 파티클들에 비하여 현저히 떨어질 것을 짐작할 수 있다. SF1.5 파티클을 제외한 SF/CuO 파티클의 응집된 크기에서는 SF 수용액을 첨가하여 제조한 파티클이 SF0 파티클에 비해 더 작은 크기로 응집되어 있음을 확인할 수 있다. 이를 통해서도 제타사이즈에서 나타났던 경향을 다시 확인할 수 있으며 따라서 수용액 환경에서 SF0 파티클에 비해 SF0.1~SF1.0 파티클이 더 작은 크기로 존재하여 염료 흡착 및 광분해 실험시 SF가 첨가된 파티클이 염료와 접할 수 있는 전체 표면적이 더 넓어져 파티클의 흡착 및 광분해량이 높을 것으로 예측된다.

4.3 SF/CuO 나노파티클 형성 메카니즘

SF/CuO 나노파티클 제조는 60 °C의 반응조건에서 준안정 상태인 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조가 안정한 단사정계의 CuO 구조로 전환되어 일어난다. 일반적으로 이 과정은 알칼리 조건의 전구체 용액에 존재하는 과량의 OH^- 이온이 음이온 복합체 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 구조 형성을 통해 준안정 상태인 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조를 용해하고 이것이 다시 CuO 구조로 결정화되는 과정을 거치는 것으로 알려져 있다[125]. SF/CuO 나노파티클의 SF 첨가량에 따른 형태학적 구조 변화는 이 과정에 미치는 SF 분자의 영향에 의한 것이라 생각된다. 따라서 반응시간 별로 파티클의 형태 및 결정구조가 형성되어 가는 과정을 살펴보고 SF의 첨가량에 따른 변화를 분석하여 전구체 용액 내에서 SF의 역할을 고찰하였다. 이를 최종 형성된 파티클의 특성 분석 결과와 종합하여 SF/CuO 나노파티클의 형성 메카니즘을 제안하고자 한다.

4.3.1 반응시간에 따른 형태학적 구조 특성

전구체 용액에 첨가한 SF 수용액의 양을 달리하여 제조한 파티클의 크기와 모양이 확연히 변화하므로 반응시간에 따른 형태학적 구조 관찰을 통해 SF의 역할을 살펴보고자 하였다. 이를 위해 다양한 조건의 전구체 용액을 60°C에서 1, 3, 6, 12시간동안 반응시킨 다음 형성된 파티클을 원심분리, 수세 및 건조과정을 거친 후 FE-SEM을 이용하여 형태학적 구조 특성을 비교하였다. SF0 파티클의 형성 과정과 SF 수용액의 첨가에 따른 파티클 형성 과정의 차이를 토대로 SF/CuO 파티클 형성에 SF 분자가 미치는 영향을 살펴보았다.

SF 분자가 첨가되지 않은 SF0 파티클의 각 반응시간별 FE-SEM이미지를 Figure 26에 나타내었다. 반응시간 1시간 후 나노파티클은 직경 약

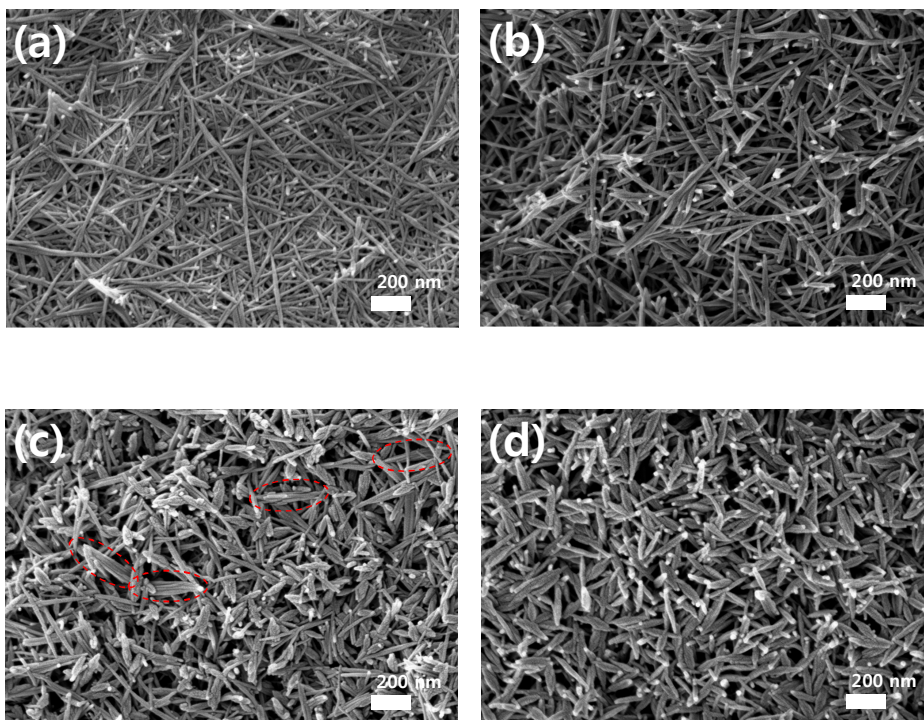


Figure 26. FE-SEM images of SF0 nanoparticles synthesized for different reaction times; (a) 1 hour, (b) 3 hours, (c) 6 hours, and (d) 12 hours.

22 nm의 마치 섬유와 같은 가늘고 긴 모양을 갖는 것으로 나타났으며 (Figure 26a) 반응시간 3시간 후에도 섬유 형태를 유지하는 것으로 관찰되었다(Figure 26b). 반응시간이 6, 12 시간으로 증가할수록 섬유 형태의 파티클은 사라지는 것을 확인할 수 있었으며 앞에서 관찰된 최종 SF0의 형태학적 구조와 같은 나노파티클이 형성되어 가는 것으로 나타났다 (Figure 26c, d). 또한 Figure 27에 나타난 것과 같이 전구체 용액의 색 변화도 관찰되어 SF0 전구체 용액은 반응 초기에 하늘색을 나타내다가 반응시간 1시간 후에 상층이 녹색으로 변하고 시간이 지남에 따라 갈색으로 바뀌어 반응 6시간 후에는 침전되는 것을 확인할 수 있었다.

SF를 템플릿으로 사용하여 제조한 SF0.1, SF0.5, SF1.0 나노파티클의 반응시간별(1, 3, 6, 12시간) FE-SEM 이미지를 Figure 28-29에 각각 나타내었다. 반응시간 3시간까지 SF 수용액의 첨가 여부와 첨가량에 관계없이 모든 시료에서 SF0 나노파티클의 경우와 같이 섬유 형태의 형태학적 구조를 갖는 파티클을 관찰할 수 있었다. 반응 초기(반응시간 1시간)의 파티클 직경도 모든 시료에서 평균 20~23 nm으로 나타났다. 반응시간 6시간 이후에는 나란히 배열된 채 조립된 섬유 형태와 최종 나노파티클의 형태가 공존하며 12시간이 경과되면 섬유 형태로의 응집체는 현저히 줄어들고 대부분 최종 파티클 형태의 SF가 포함된 CuO 나노파티클이 형성됨을 알 수 있다.

Zhao 등은 CuSO_4 수용액을 이용하여 알칼리 조건에서 CuO 파티클을 제조한 연구에서 반응시간 30분에서 평균직경 20 nm의 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 나노와이어(nanowire)가 형성되었음을 보고하였다[145]. 또한 SF를 이용하여 CuO 나노파티클을 제조한 기존의 연구에서도 반응시간 3시간에서 1 차원의 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 나노와이어가 형성되었음을 보고한 바 있다[22]. 따라서

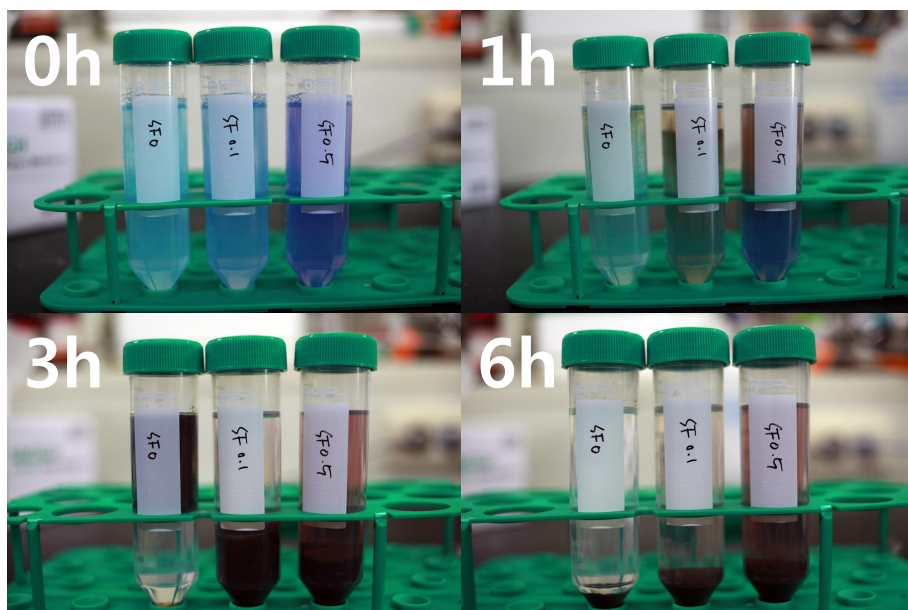


Figure 27. Photographs of SF/CuO precursor solutions with different SF content synthesized for various reaction times (0, 1, 3 and 6 hours) at 60 °C.

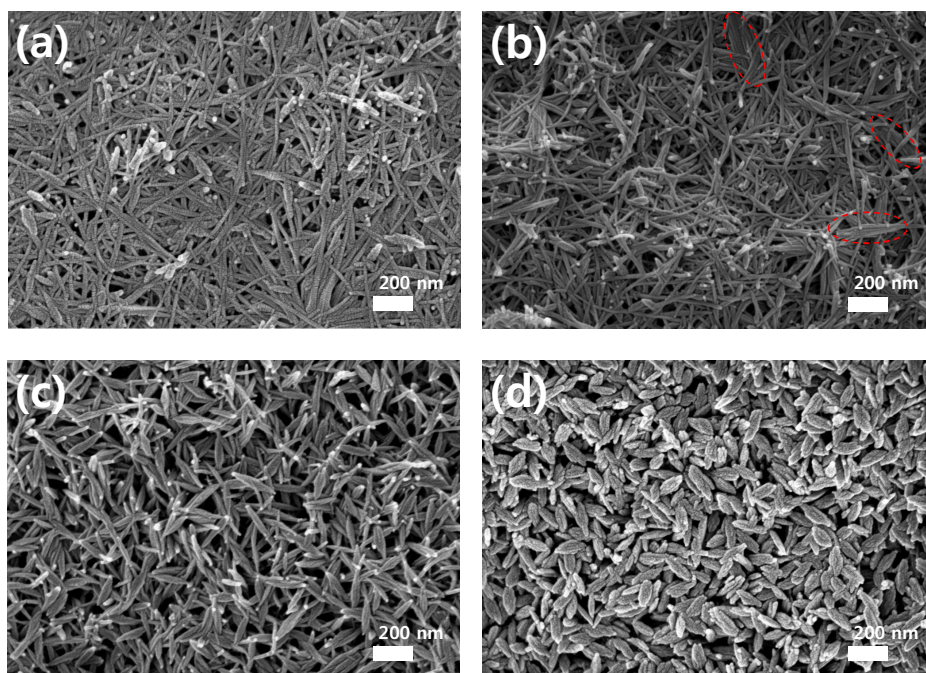


Figure 28. FE-SEM images of SF0.1 nanoparticles synthesized for different reaction times; (a) 1 hour, (b) 3 hours, (c) 6 hours, and (d) 12 hours.

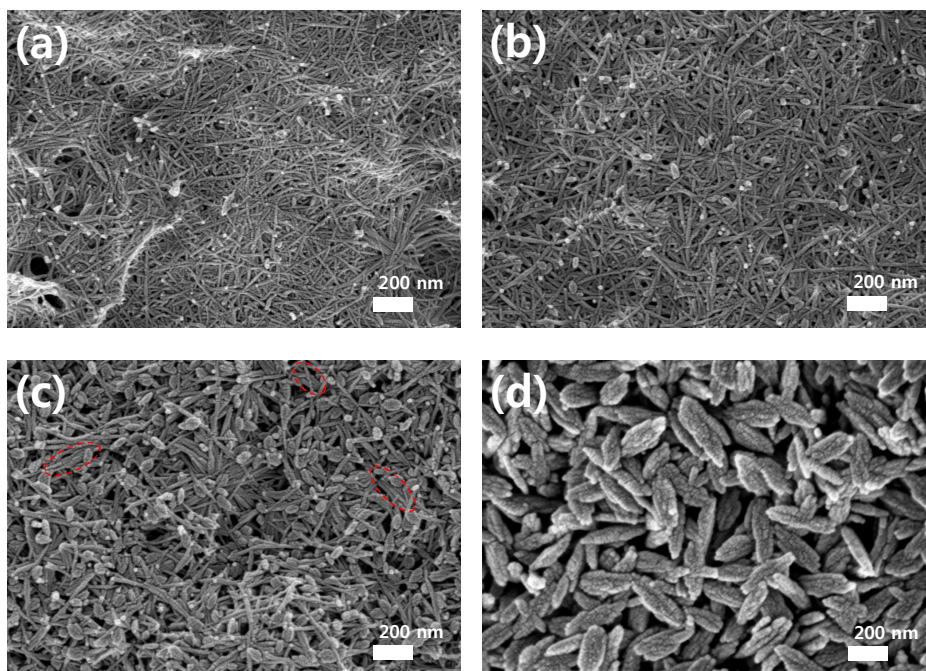


Figure 29. FE-SEM images of SF0.5 nanoparticles synthesized for different reaction times; (a) 1 hour, (b) 3 hours, (c) 6 hours, and (d) 12 hours.

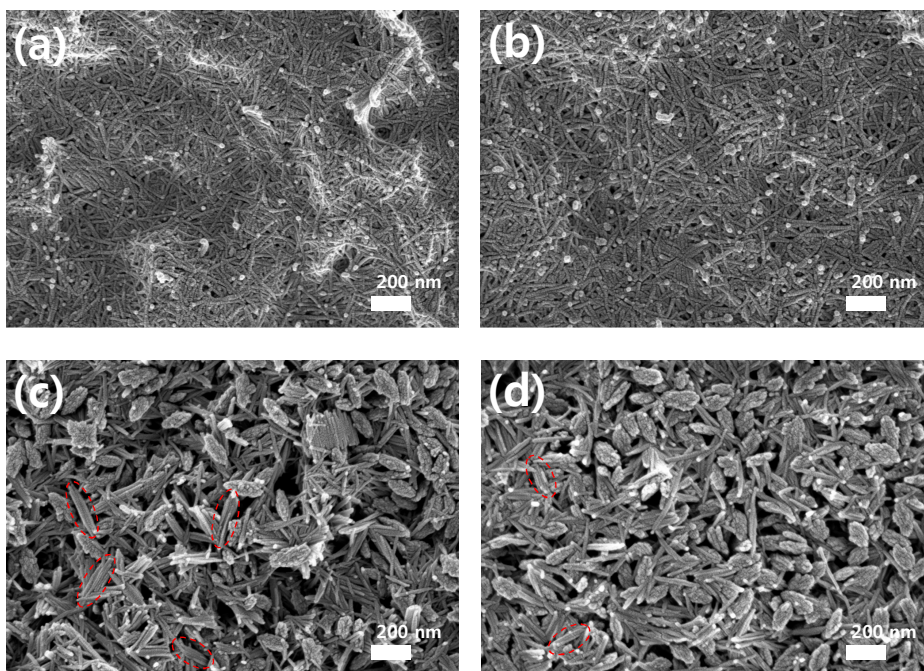


Figure 30. FE-SEM images of SF1.0 nanoparticles synthesized for different reaction times; (a) 1 hour, (b) 3 hours, (c) 6 hours, and (d) 12 hours.

반응시간 1시간 후에 모든 시료에서 관찰되는 섬유 형태의 파티클은 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조라 할 수 있다. 또한 전구체 용액에 첨가된 SF의 양이 증가할수록 섬유 형태의 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조체가 보다 긴 반응시간까지 관찰되는 것을 통해 최종 CuO 파티클 형태로의 전환이 느리게 일어남을 알 수 있다. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 전구체 용액에 그래핀을 첨가하고 수열합성법을 통해 4시간 반응시켜 그래핀 표면에 CuO 파티클이 형성되도록 하는 Zhao 등의 연구에서는 20분 및 1시간 반응시킨 시료를 HRTEM을 통해 관찰하였을 때 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 나노와이어들이 나열되어 있는 모습을 관찰할 수 있었는데 배향된 부착 이후에 잘 결정화된 CuO 구조로 전환될 것이라 보고하였다[146].

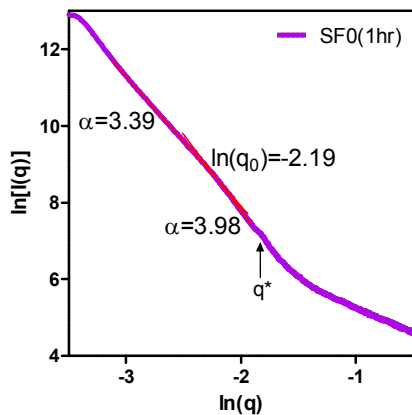
따라서 SF/ CuO 나노파티클 형성이 초기 섬유 형태의 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조체 형성을 시작으로 이루어지며 입자들 간의 상호작용을 통해 배열된 형태로 조립되어 반응시간이 경과함에 따라 최종 나노파티클의 형태학적 구조를 형성하게 되며 SF의 첨가에 의해 이 과정이 느리게 일어남을 알 수 있다.

4.3.2 반응시간에 따른 결정구조 특성

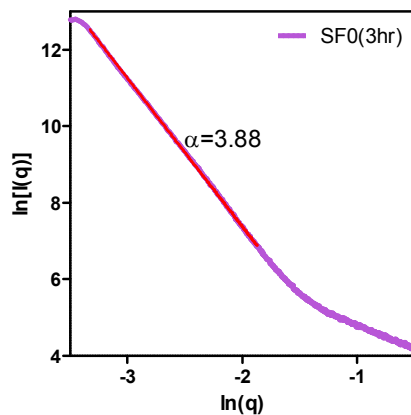
각 전구체 용액에서 SF/CuO 파티클이 형성되어 가는 과정을 구조적으로 살펴보고 전구체 용액 속에 존재하는 SF 분자의 존재 및 양에 따라 그 과정이 어떻게 달라지는지 관찰하여 SF 분자의 역할을 파악하고자 SAXS를 이용하여 다양한 반응시간으로 제조한 SF/CuO 파티클을 분석하였다. 또한 전구체 용액에 SF 수용액의 함량이 적을 경우 CuO 구조가 형성이 보다 빨리 일어나는 것을 확인하기 위해 6시간 반응시킨 후 제조된 SF0과 SF0.1 나노파티클의 결정구조를 X-선 회절 분석을 이용해 살펴보았다.

SF0 나노파티클의 반응시간에 따른 구조특성 변화를 관찰하기 위하여 1, 3시간 반응시킨 후 제조된 SF0 파티클에 대한 SAXS 분석을 시행하여 산란패턴의 $\ln(q)$ vs $\ln(I(q))$ 그래프를 Figure 31에 나타내고 선형구간에서의 기울기 및 절편과 이를 이용하여 계산한 $\ln(q_0)$ 와 L 의 최소값을 Table 16에 정리하였다. $\ln(q) = -2$ 부근의 영역에서 볼록 솟아오른 반응시간 1시간 후의 SF0 파티클 그래프의 개형과 달리 3시간 반응시켜 제조한 SF0 파티클의 그래프는 최종 제조한 SF0 파티클의 $\ln(q)$ vs $\ln(I(q))$ 그래프(Figure 15b)와 같이 매우 넓은 $\ln(q)$ 영역에서 선형으로 나타났다. 반응시간이 6시간이 되면 SF0 파티클의 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조는 사라지고 CuO 구조로 존재함을 X-선 회절패턴을 통해 알 수 있다.

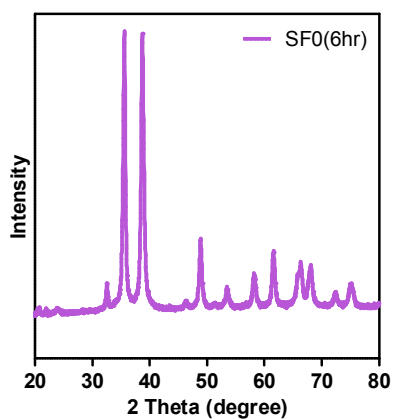
반응시간 1시간 후의 SF0 파티클의 $\ln(q)$ vs $\ln(I(q))$ 그래프는 $\ln(q_0) = -2.19$ 를 기준으로 α 값이 3.38을 나타내는 영역과 3.98을 나타내는 영역으로 나누어지며 $q^* = -1.84$ 에서 매우 작은 피크가 나타났다. 주로 일정한 크기의 입자나 반복구조가 있을 때 나타나는 피크의 존재는 SF0(반응시간 1시간) 파티클 내부에 이 피크 위치에 해당하는 크기가 반복적으로 존재함을 의미하며 $d^* = 39.6 \text{ \AA}$ 으로 계산되었다. 반응초기 전구체 내 입



(a)



(b)



(c)

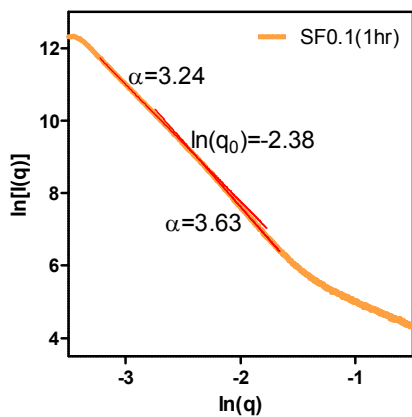
Figure 31. $\ln(q)$ vs $\ln(I(q))$ curves of SAXS data and HRXRD pattern of SF0 nanoparticles with various reaction time; (a) 1 hour, (b) 3 hour, and (c) 6 hour.

Table 16. Slope and intercept of linear section in SAXS profiles and calculated value of $\ln(q_0)$ and L of SF0 nanoparticles prepared with different reaction time.

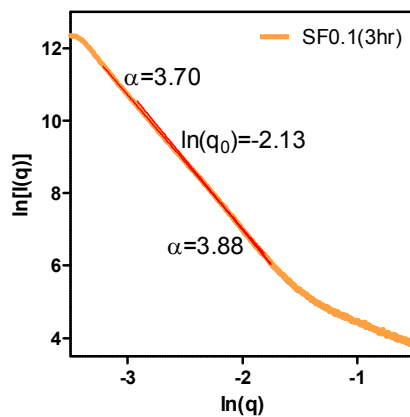
	slope	intercept	$\ln(q_0)$	$L(\text{\AA})$
SF0(1hr)	-3.39	1.13	-2.19	56.04
	-3.98	-0.16		
SF0(3hr)	-3.88	-0.38		

자들이 39.6 Å 크기의 규칙적인 입자나 39.6 Å 간격의 층상구조를 형성하고 있었음을 의미한다. 일반적으로 In situ SAXS를 이용한 실시간 구조 분석 연구들에서 반복적으로 발견되는 피크들의 위치를 이용해 입자의 기본 결정구조뿐만 아니라 그 결정구조의 형성 및 소멸 과정을 파악한다[147, 148]. 따라서 매우 작은 피크의 발견은 반응시간 1시간 후의 SF0 파티클 내에서 39.6 Å 크기 또는 간격의 구조가 형성 또는 소멸되는 과정을 의미한다. 이 피크는 반응시간 3시간 후의 SF0 파티클 산란 패턴의 $\ln(q) vs \ln(I(q))$ 그래프에서는 관찰되지 않는 것으로 보아 CuO 결정구조 형성 과정에서 사라져 가는 과정에서 관찰된 것으로 추측된다. 종합적으로 SF0 전구체 용액을 60 °C에서 1시간 반응시키면 39.6 Å 크기 또는 간격의 구조가 치밀한 구조로 56 Å 이상의 응집체를 형성하여 응집체 역시 표면 프랙탈을 형성하며 보다 큰 구조체를 형성한다. 반응시간이 3시간이 되면 반응초기의 구조들이 사라지며 6시간이 되면 CuO 결정구조를 형성한다.

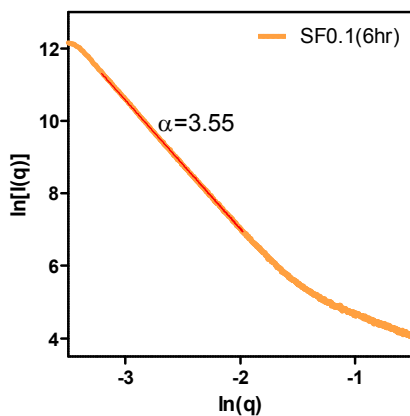
전구체 용액 내 SF 분자를 첨가할 경우 파티클의 형성과정을 관찰하고 SF 분자의 영향을 분석하고자 SF를 첨가하여 제조한 파티클의 반응시간별 SAXS 분석을 수행하였다. SF0.1 파티클의 경우 반응이 진행됨에 따라 $\ln(q) vs \ln(I(q))$ 그래프의 개형이 $-3 < \ln(q) < -2$ 영역에서 점점 선형으로 변해가는 것을 관찰할 수 있다(Figure 32). 반응시간 1시간 후 SF0 파티클의 경우와 같이 α 값이 3.24를 나타내는 영역과 3.63을 나타내는 영역이 $\ln(q_0)=-2.38$ 을 기준으로 두 영역으로 나누어 졌으며 반응시간이 3시간이 되었을 때 여전히 $\ln(q_0)=-2.13$ 을 기준으로 영역이 나누어지는 것을 관찰할 수 있지만 두 영역의 α 값이 거의 유사해지고 6시간이 되면 선형의 그래프 개형을 확인할 수 있다(Table 17). 따라서 SF0.1 파티클 제조 시 반응시간 1시간에 형성되었던 구조들이 반응시간 6시간에



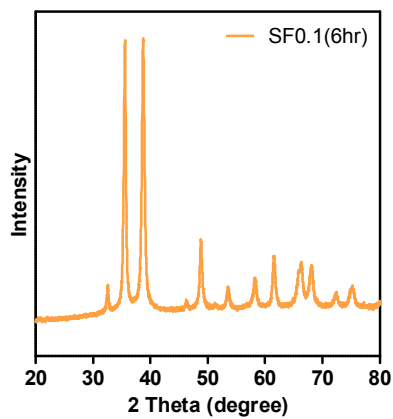
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 32. $\ln(q)$ vs $\ln(I(q))$ curves of SAXS data and HRXRD pattern of SF0.1 nanoparticles with various reaction time; (a) 1 hour, (b) 3 hour, (c) and (d) 6 hour.

Table 17. Slope and intercept of linear section in SAXS profiles and calculated value of $\ln(q_0)$ and L of SF0.1 nanoparticles prepared with different reaction time.

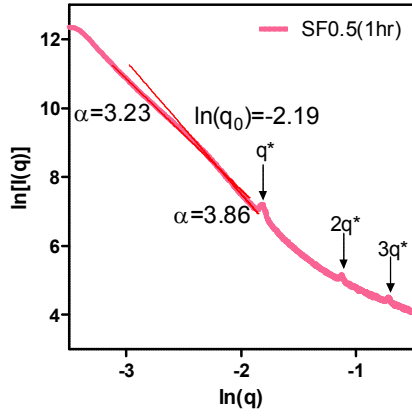
	slope	intercept	$\ln(q_0)$	$L(\text{\AA})$
SF0.1(1hr)	-3.24	1.30	-2.38	67.68
	-3.63	0.36		
SF0.1(3hr)	-3.70	-0.39	-2.13	53.01
	-3.88	-0.77		
SF0.1(6hr)	-3.55	-0.09		

는 사라지고 CuO 구조가 형성되었을 것이라 판단할 수 있다. 이는 6시간 반응시켜 제조한 SF0.1 파티클의 X-선 회절패턴을 통해 재확인 할 수 있다. 형성된 CuO 구조가 최종 SF0.1 파티클로 성숙되어가는 과정에서 추가적인 변화가 더 생기는 것으로 보이지만 전체적으로 표면 프랙탈이 유지된 상태의 변화로 형성된 파티클의 표면과 주변 CuO 입자들의 상호작용에 의한 것으로 판단된다.

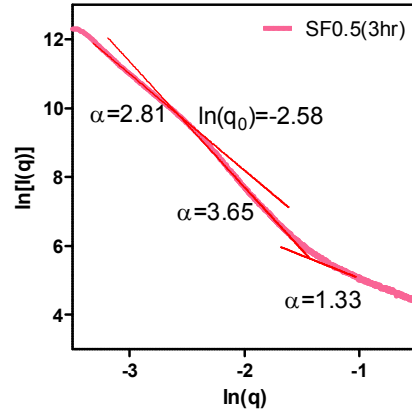
1, 3, 6 시간의 반응시간 동안 SF0.5 파티클의 SAXS 산란패턴의 $\ln(q) vs \ln(I(q))$ 그래프 개형의 변화가 가장 두드러지게 관찰되었다(Figure 33). 반응시간 1시간 후 SF0.5 파티클의 $\ln(q) vs \ln(I(q))$ 산란패턴에서 관찰할 수 있는 세 개의 브래그 회절(Bragg reflection) 피크 위치에 해당하는 산란벡터는 $q=0.16, 0.32, 0.48 \text{ \AA}^{-1}$ 으로 규칙적인 값을 가져 $q^*, 2q^*, 3q^*$ 에 위치하는 피크를 갖는 라멜라(lamellar)구조와 같은 층상의 구조를 형성하며[149], 식 (18)을 통해 층간 간격은 39.0 \AA 임을 계산하였다.

또한 SF0과 SF0.1 나노파티클의 반응시간별 FE-SEM 결과와 6시간 반응시간의 XRD 결과로부터 파티클이 CuO 결정구조를 형성하고 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 결정구조는 사라진 것으로 나타날 때에도 파티클의 형태학적 구조는 여전히 최종 파티클의 형태학적 구조를 형성해가는 중이었던 것을 확인하였다. 따라서 파티클의 표면에 가까워질수록 SF 함량이 상대적으로 증가한다는 것은 CuO 결정구조가 형성과정에 SF가 포함되기도 하지만 CuO 결정구조가 형성된 후 형태학적 구조가 안정되어 가는 과정에서 표면 주위의 SF가 추가적으로 흡착되어 파티클 표면에 존재할 수 있음을 의미한다.

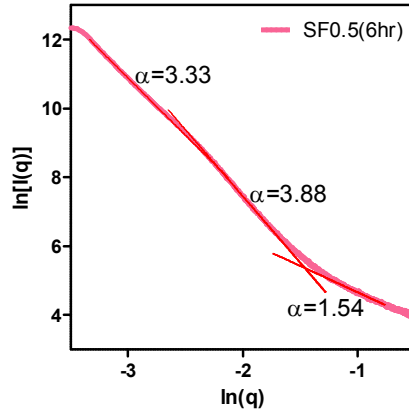
SF0.5 파티클의 반응시간 별 SAXS 산란패턴의 $\ln(q) vs \ln(I(q))$ 그래프의 선형구간에서의 기울기 및 절편, 이를 이용하여 계산한 $\ln(q_0)$ 와 L



(a)



(b)



(c)

Figure 33. $\ln(q)$ vs $\ln(I(q))$ curves of SAXS data and HRXRD pattern of SF0.5 nanoparticles with various reaction time; (a) 1 hour, (b) 3 hour, and (c) 6 hour.

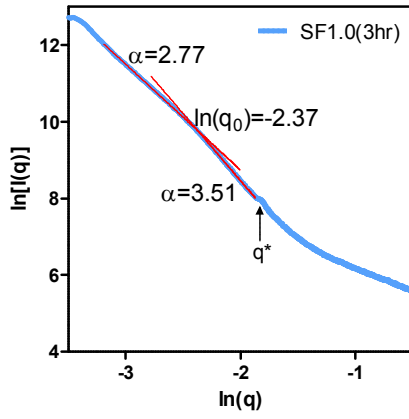
의 최소값을 Table 18에 나타내었다. 반응시간 1시간 후 SF0.5 파티클은 $\ln(q_0)=-2.19$ 을 기준으로 서로 다른 α 값을 가지는 영역으로 나누어짐을 통해 39.0 Å의 층상구조의 입자들이 치밀한 구조로 응집하여 56 Å 이상의 응집체를 구성함을 알 수 있다. 또한 형태학적 구조(Figure 29a)가 다른 파티클들의 형태학적 구조와 유사한 섬유와 같은 형태를 가지는 것으로 보아 전구체 용액 내 SF의 함량과 관계없이 반응초기 이러한 다층 구조를 거쳐 반응이 진행될 것으로 생각된다.

한편, 6시간의 반응시간 후 $\ln(q) vs \ln(I(q))$ 그래프에서, 57 Å 이상의 크기를 갖는 응집체들의 재결합을 의미하는 영역에서 $\alpha > 3$ 의 기울기를 가지는 것을 통해 응집체들이 표면 프랙탈을 형성하며 재결합하여 파티클을 이룰 것임을 알 수 있다. 전구체 용액에 SF 수용액을 첨가하지 않고 제조한 파티클(SF0)의 경우 반응시간 1시간 후 이와 유사한 크기의 응집체들의 결함을 형성한 후 반응시간 3시간 후에는 선형의 $\ln(q) vs \ln(I(q))$ 그래프 개형을 보여 이미 최종 SF0 파티클과 같은 형태를 이루었을 것임을 판단할 수 있다. 그리고 반응시간별 SF0.1 파티클의 $\ln(q) vs \ln(I(q))$ 그래프에서 관찰되는 응집체의 크기 변화 및 프랙탈 형성 거동도 반응시간 6시간까지 이와 같은 거동을 보였다.

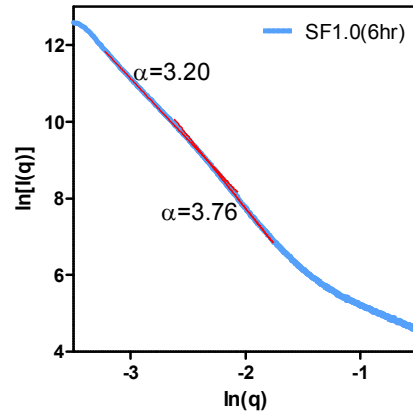
또한, SF1.0 파티클의 반응시간별 $\ln(q) vs \ln(I(q))$ 산란패턴의 그래프 및 선형구간으로부터의 정보들을 Figure 34와 Table 19에 나타내었다. SF 함량이 더 증가한 SF1.0 나노파티클의 경우 파티클 형성과정의 변화가 더욱 느리게 일어남을 관찰할 수 있었다. 반응시간 3시간 후 형성된 SF1.0 파티클의 $\ln(q) vs \ln(I(q))$ 산란패턴에서 1시간 반응시켜 제조한 SF0, SF0.5 파티클에서 볼 수 있었던 $q=0.16 \text{ Å}^{-1}$ 에서 매우 작은 피크를 관찰할 수 있었다. 이것 역시 식 (18)을 통해 전구체 용액의 반응초기 상태인 39.0 Å의 간격의 구조를 이루었던 것을 말해주며 이 피크가 반응

Table 18. Slope and intercept of linear section in SAXS profiles and calculated value of $\ln(q_0)$ and L of SF0.5 nanoparticles prepared with different reaction time.

	slope	intercept	$\ln(q_0)$	$L(\text{\AA})$
SF0.5(1hr)	-3.23	1.15	-2.19	56.29
	-3.86	-0.23		
SF0.5(3hr)	-2.81	2.57	-2.58	82.60
	-3.65	0.39		
SF0.5(6hr)	-3.33	0.91	-2.21	57.20
	3.88	-0.31		



(a)



(b)

Figure 34 $\ln(q)$ vs $\ln(I(q))$ curves of SAXS data and HRXRD pattern of SF1.0 nanoparticles with various reaction time; (a) 1 hour, and (b) 3 hour.

Table 19. Slope and intercept of linear section in SAXS profiles and calculated value of $\ln(q_0)$ and L of SF1.0 nanoparticles prepared with different reaction time.

	slope	intercept	$\ln(q_0)$	$L(\text{\AA})$
SF1.0(3hr)	-2.77	3.20	-2.37	67.31
	-3.51	1.44		
SF1.0(6hr)	-3.20	1.53	-2.33	64.68
	-3.76	0.20		

시간 3시간에서 발견되는 것은 전구체 용액에 존재하는 SF 분자에 의해 반응이 더욱 느리게 일어나고 있음을 의미한다.

4.3.3 결정구조 형성 메카니즘

SF 분자를 이용한 금속산화물 나노파티클 제조 연구에서 지금까지 보고된 바에 의하면 금속산화물의 형태학적 구조 형성과정에서 SF 분자의 역할은 파티클의 형태학적 구조를 결정하는 절대적인 요소로 작용하는 것처럼 보인다[22, 40, 46]. 하지만 SF 분자가 나노파티클의 형태학적 구조에 절대적인 영향을 미친다면 금속의 종류에 관계없이 모두 유사한 형태학적 구조의 금속산화물 나노파티클이 형성될 것이다. 또한, 전구체 용액에 SF 분자를 첨가하지 않더라도 특정한 형태학적 구조를 가지는 파티클이 제조됨이 보고되고 있으며 그 구조가 SF 분자를 첨가하여 제조한 경우와 크게 다르지 않다.

Figure 20에서 제시했던 CuO 나노파티클(SF0)의 단계적 구조 형성 과정을 기반으로 하여 SF 분자를 함유하는 SF/CuO 나노파티클의 결정구조 형성 메카니즘과 SF의 역할을 규명하고자 한다. SF/CuO 나노파티클이 형성되는 과정을 결정입자의 형성, 결정입자의 나노막대로의 성장, 나노막대의 최종 나노파티클로의 조립의 세 과정으로 나누어 고찰하였다.

결정입자의 형성과정은 아세트산 구리 전구체로부터 CuO 구조가 형성되어가는 과정으로 반응시간별 SF/CuO 나노파티클의 형태 및 구조 변화로부터 확인할 수 있다. 짧은 반응시간 동안 제조한 SF/CuO 나노파티클(SF0(1hr), SF0.5(1hr), SF1.0(3hr)) 시료의 $\ln(q)$ vs $\ln(I(q))$ 산란패턴에서 나타난 피크들 및 그 간격을 통해 반응초기에 전구체 용액에 존재하는 이온들이 층상의 구조를 형성하고 있는 것으로 나타났으며 층간 간격은 39.0 Å로 계산되었다. 따라서 반응초기의 전구체 용액 내의 이온들은 구리의 염화광물인 보탈라카이트($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$)[126, 150]와 같은 구조인 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})$ 구조로 존재할 것이다. 이 때 전구체 용액 내 SF 분자의 존재에 따른 반응속도의 차이는 있었지만 형태 및 구조적인

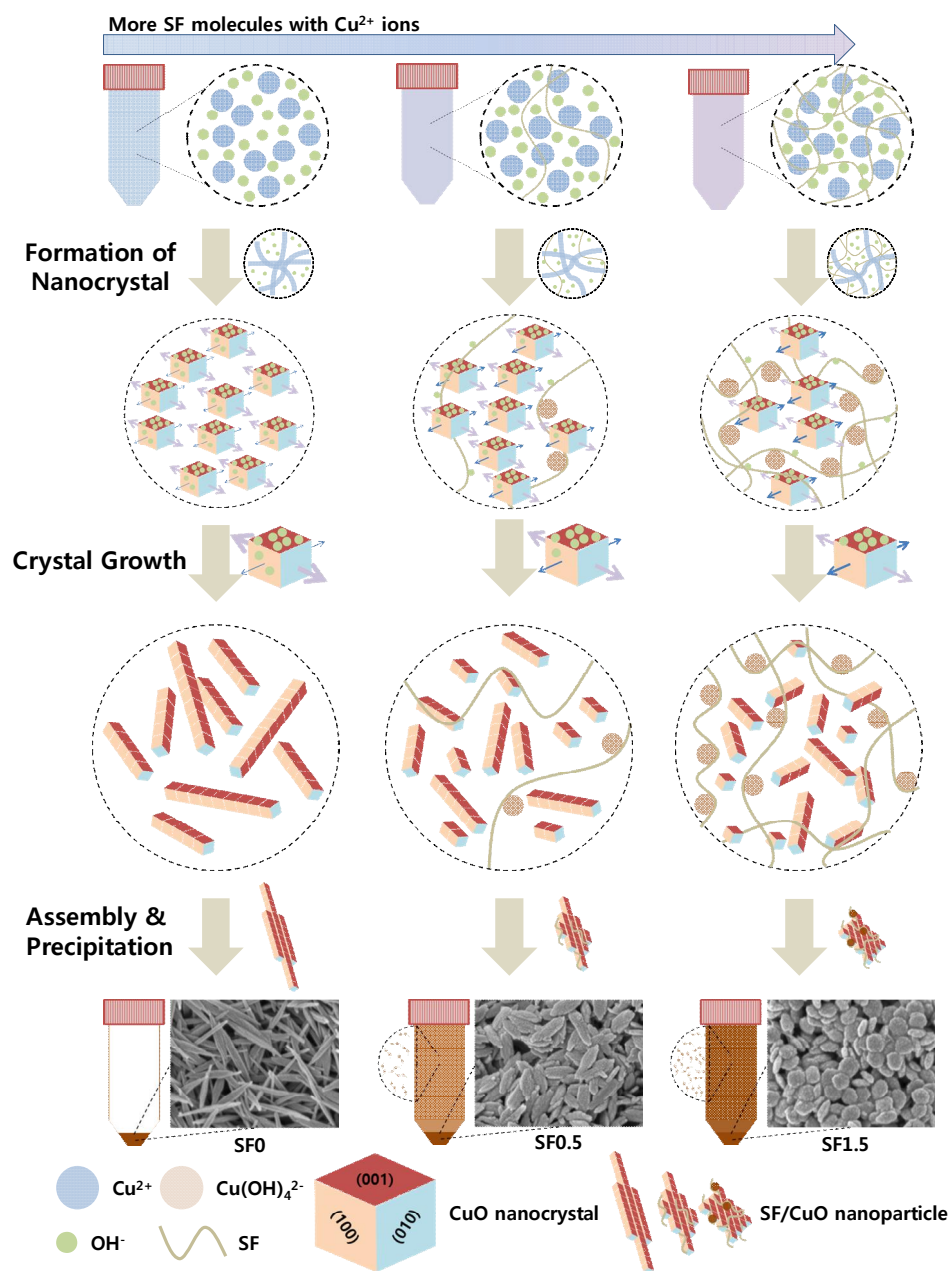


Figure 35. Schematic illustration for the possible formation mechanism of SF/CuO nanoparticles.

차이는 발견되지 않았다. 또한 계산된 층간 간격이 다른 연구에서 보고된 구리산화물 파티클 형성반응 초기 수 시간동안 유지된 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 층상구조의 층간 간격(0.3~0.4 nm)[151, 152]과 유사함을 통해 반응초기 섬유와 같은 형태로 관찰되었던 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})$ 층상구조의 형성은 SF 분자와는 무관한 반응과정임을 알 수 있다. 이는 알칼리 조건에서 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 을 형성할 구리 이온이 여전히 아세트기와 일부 상호작용을 하고 있으며 SF 분자와의 상호작용은 이루어지기 전임을 의미한다. SF 분자는 수산화나트륨의 OH^- 이온과 상호작용이 일어남을 SF 수용액 첨가량의 증가에 따른 전구체 용액의 pH 감소로 확인한 바 있다 (Table 6).

반응초기의 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})$ 구조는 무기층 사이에 존재하는 아세테이트기의 크기로 인해 층간 결합력이 약하여 물 분자의 침투에 의한 수화가 쉽게 이루어지므로[153] 알칼리 조건의 수용액 환경에서 보다 안정된 구조의 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 구조의 형태로 존재하게 된다. 순수한 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조는 실온에서 CuO 구조로 변환되지 않고 몇 달간 존재할 수 있지만 50 °C 이상의 온도 조건이나 알칼리 조건에서 구리 이온이 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 구조의 형태로 존재하게 되면 CuO 구조로 변환되는 속도가 빨라지는 것으로 알려져 있어[125, 154] 60 °C의 알칼리 조건에서 이루어지는 본 논문의 SF/ CuO 나노파티클 합성조건에 의해 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 이온은 열역학적으로 자연스럽게 발생하는 응축 현상에 의해 두 개의 OH^- 이온과 하나의 물 분자를 잃고 CuO 구조를 형성하게 된다.

전구체 용액에 SF 분자가 존재하는 경우 OH^- 이온뿐만 아니라 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 이온과도 주쇄나 아민작용기와의 배위결합을 통하여 상호작용을 할 수 있다[41]. SF 첨가량이 많은 시료일수록 섬유 형태의 초기 파티클이 더 오랜 시간 관찰되는 것을 통해 반응초기 SF 분자와 OH^- 이온

의 상호작용은 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 구조의 형성을 느리게 함을 보여준다. 또한 SF 분자와 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 이온의 상호작용을 통한 SF- $\text{Cu}(\text{OH})_4$ 복합체 형성은 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 이온이 주어진 반응조건에서 CuO 구조로의 급격한 변화 없이도 전구체 용액 내에 상대적으로 안정하게 존재할 수 있도록 한다.

CuO 나노파티클의 결정구조 형성과정에서 결정입자의 나노막대로의 성장은 형성된 CuO 결정입자가 (010)면 방향으로의 배향성 부착을 함으로써 이루어진다. 이는 HRXRD 측정 결과와 Bragg's law를 이용하여 계산한 CuO의 격자간격 및 식 (9)를 이용하여 계산한 격자상수를 통해 설명할 수 있다. 모든 SF/CuO 나노파티클의 CuO 결정은 단사정계의 결정구조를 가지고 있으며 HRXRD 패턴으로부터 계산한 격자상수는 (hkl) 격자면의 격자간격이 $d_{(010)} < d_{(100)} < d_{(001)}$ 의 순서임을 보인다(Table 8). CuO 단사정계 결정구조에서 각 면에 존재하는 구리 원자의 개수는 같으므로 결정면의 면적이 좁을수록 해당면의 구리 원자 충전밀도가 높아지며 결정면의 충전밀도가 높아지면 표면에너지가 높아질 것이므로 OH^- 이온이 우선적으로 흡착될 것이다[21, 66]. 따라서 SF/CuO 나노파티클에서 $d_{(010)} < d_{(100)} < d_{(001)}$ 순서의 격자 간격은 결정면의 넓이가 (010) > (100) > (001)면의 순서임을 의미하고 이는 결정면의 구리 원자 충전밀도, 표면에너지는 그 반대인 (001) > (100) > (010)면 순임을 알 수 있다. 그러므로 표면에너지를 안정화하기 위해 (001)면에 우선적으로 OH^- 이온 흡착되어 결과적으로 가장 안정화 될 것이며 (010)면이 가장 불안정해져 결정입자들 간 (010)면을 통한 부착으로 안정화를 도모하게 되고 따라서 (010)면 방향으로 배향성 부착이 일어나 나노막대를 형성하게 된다. 격자상수를 이용한 각 결정면 표면에너지 순서는 Su 등의 CuO 단결정의 결정면 표면에너지 측정결과를 통해 실제로 확인되었다[19].

전구체 용액에 SF 분자가 첨가되고 그 양이 증가함에 따라 OH^- 이온

과 SF 분자와의 상호작용으로 인해 CuO 결정입자 결정면에 흡착하는 OH⁻이온이 줄어들게 된다. OH⁻이온들은 CuO 나노결정의 (001)면에 우선적으로 흡착하게 될 것이며 SF₀ 파티클 합성조건에 비하여 CuO 결정입자의 (100)면에도 OH⁻이온이 충분히 흡착되지 못하게 된다. 따라서 결정입자들 사이의 배향성 부착이 (010)면뿐만 아니라 (100)면 방향으로도 일어나게 되며 이로 인해 (010)면을 따라 성장하는 길이는 상대적으로 짧아지게 된다.

한편, SF의 함량이 증가함에 따라 결정입자의 (100)면 방향으로의 부착에도 불구하고 HRTEM 이미지는 나노막대의 너비가 줄어드는 모습을 보인다. CuO 결정입자가 SF와의 상호작용을 통해 표면에너지를 낮추기 위한 배향성 부착을 하지 않고도 안정적으로 존재할 수 있으며 이는 전구체 용액 내에 배향성 부착에 참여할 CuO 결정입자의 수를 감소시킨다. 모든 SF/CuO 파티클을 구성하는 나노막대가 치밀한 구조의 표면 프렉탈을 형성하므로 결과적으로 전구체 용액 내 SF 분자의 존재에 의한 CuO 결정입자의 수의 감소는 형성되는 나노막대의 크기를 작아지게 한다.

형성된 나노막대의 최종 나노파티클 형태로의 조립과정은 결정입자의 나노막대로의 성장과정과 명확하게 구분되어 일어나는 과정은 아니다. (010)면 방향으로 부착성 배향이 반복되다 보면 다시 (100), (001)면의 표면에너지가 증가할 것이며 OH⁻이온이 충분히 흡착한 상태인 (001)면보다 (100)면의 표면에너지가 더 높아져 (010)면 방향으로 부착성 배향을 한 나노막대는 (100)면 방향으로도 부착하게 되며 이를 반복하여 최종 나노파티클의 형태를 형성하여 침전하게 된다. HRTEM 이미지 (Figure 13)에서 나노막대가 나란히 배열되어 있는 모습이 나타나며 전구체 내의 SF 유무에 따른 배향성 부착의 결과가 SF 함량에 따른 종횡

비의 분포를 통해 확인된다(Figure 4, Table 5). 그리고 SF 함량이 증가함에 따라 더 많은 나노막대들이 나란히 반복적으로 존재할 것임을 SAXS 산란 패턴(Figure 14, 15)을 통해 파악할 수 있다.

SF 분자가 전구체 용액에 첨가된 경우 결정입자가 만들어지는 과정에서 형성된 SF-Cu(OH)₄ 복합체 및 나노막대로의 성장과정에서 형성된 SF-CuO 복합체들은 성장 및 조립과정에 참여하여 최종 파티클 내에 존재할 수도 있지만 이미 수용액 내에서 안정적인 구조를 형성한 경우 조립을 통한 침전이 이루어지지 않고 상등액에 존재할 수 있다. SF-CuO 복합체가 성장 및 조립에 참여할 경우 나노막대들 간의 조립은 SF의 존재에 의해 치밀한 구조로 이루어지지 못하는 것을 SAXS $\ln(q)$ vs $\ln(I(q))$ 산란 패턴에서 α 값이 SF 첨가량의 증가에 따라 감소하는 것을 통해 확인 가능하다. SF1.5 시료와 같이 전구체 용액에 SF 분자가 과량으로 존재할 때 CuO 결정입자가 만들어지는 과정에서 형성된 Cu(OH)₄-SF 복합체도 나노파티클 내에 포함되며 α 값은 더욱 낮아지게 된다.

한편, SF-CuO 복합체가 나노파티클 조립과정에 참여하지 않고 상등액에 존재하는 것은 상등액의 색을 통해 확인할 수 있다. 반응 18시간 후 SF0 시료의 상등액은 투명하였으나 다른 시료의 상등액은 침전된 파티클과 같은 갈색을 띄었으며 첨가된 SF의 양에 비례하여 색이 짙어져(Figure 2b) 상등액 내 SF-CuO 복합체가 존재함을 나타낸다. 이는 SF/CuO 나노파티클의 반응수율이 SF 첨가량에 반비례(Figure 3)하고 열중량분석을 통해 계산한 파티클 내 SF 함량이 전구체 용액 제조 시 첨가한 양에 비해 상대적으로 낮아지는 결과(Table 14)를 가져온다.

지금까지 아세트산 구리 전구체 용액에 SF를 첨가할 경우 제조되는 나노파티클의 형태학적 구조가 달라지는 이유를 다양한 결정구조 분석 결과를 통해 설명하고 SF의 역할에 대해 고찰하였다. 전구체 용액에 첨

가된 SF는 OH^- , $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 이온 및 CuO 결정과 상호작용하여 결정입자 형성, 나노막대로의 성장, 조립 및 침전의 과정에 모두 영향을 미치는 것으로 나타났다. 따라서 SF는 나노파티클의 형태학적 구조를 결정하는 골조의 역할을 하는 것은 아니지만 형성의 전 과정에 영향을 미쳐 다양한 형태의 나노파티클을 일정하게 제조할 수 있는 템플릿의 역할을 한다고 볼 수 있다.

4.4 SF/CuO 나노파티클의 광촉매 성능

SF 분자의 함량을 달리하여 제조한 SF/CuO 나노파티클의 광촉매로서의 성능을 평가하여 템플릿으로 사용된 SF 분자가 CuO 나노파티클의 광촉매 성능에 미치는 영향을 알아보고자 하였다. 이를 위하여 SF/CuO 나노파티클에 대해 서로 다른 구조 특성을 가진 콩고 레드, 메틸렌 블루 두 가지 염료에 대한 광분해 실험을 실시하였다. 보다 정확한 광분해 성능평가를 위하여 광분해 실험에 앞서 파티클 표면의 흡착실험은 염료가 흡착을 통해 제거되는 양을 측정하여 평가하였다. 염료의 흡착능 및 흡착거동을 먼저 살펴보고 그 결과를 바탕으로 각 SF/CuO 나노파티클의 광분해능 및 광분해 거동을 살펴보았다.

4.4.1 콩고 레드 분해능

콩고 레드 는 음이온성의 염료 중 하나로 아조기를 가지고 있다. 아조기는 질소간의 이중결합으로 이루어져 본질적으로 전자가 부족한 상태로 존재하여 상대적으로 산화에 강하다[155]. 따라서 아조기를 포함하는 염료들은 자연상태에서는 분해가 잘 이루어지지 않는다. 제조한 파티클의 광촉매 능력을 평가함에 있어서 이러한 염료들을 이용한 광분해 거동을 살펴보는 것은 파티클의 광촉매 활성을 확인하는 좋은 방법일 뿐만 아니라 실제 잠재적 오염물의 분해거동을 확인하는 방법이기도 하여 많이 이용된다.

본 논문에서는 다양한 농도의 콩고 레드 수용액에 SF/CuO 파티클을 넣고 교반하며 흡착 및 광분해 거동을 살펴보았다. Figure 36는 40 mg/L 콩고 레드 수용액에 SF/CuO 파티클을 넣고 빛을 차단한 채 교반하였을 때와 빛을 차단하지 않고 교반하였을 때의 시간에 따른 콩고 레

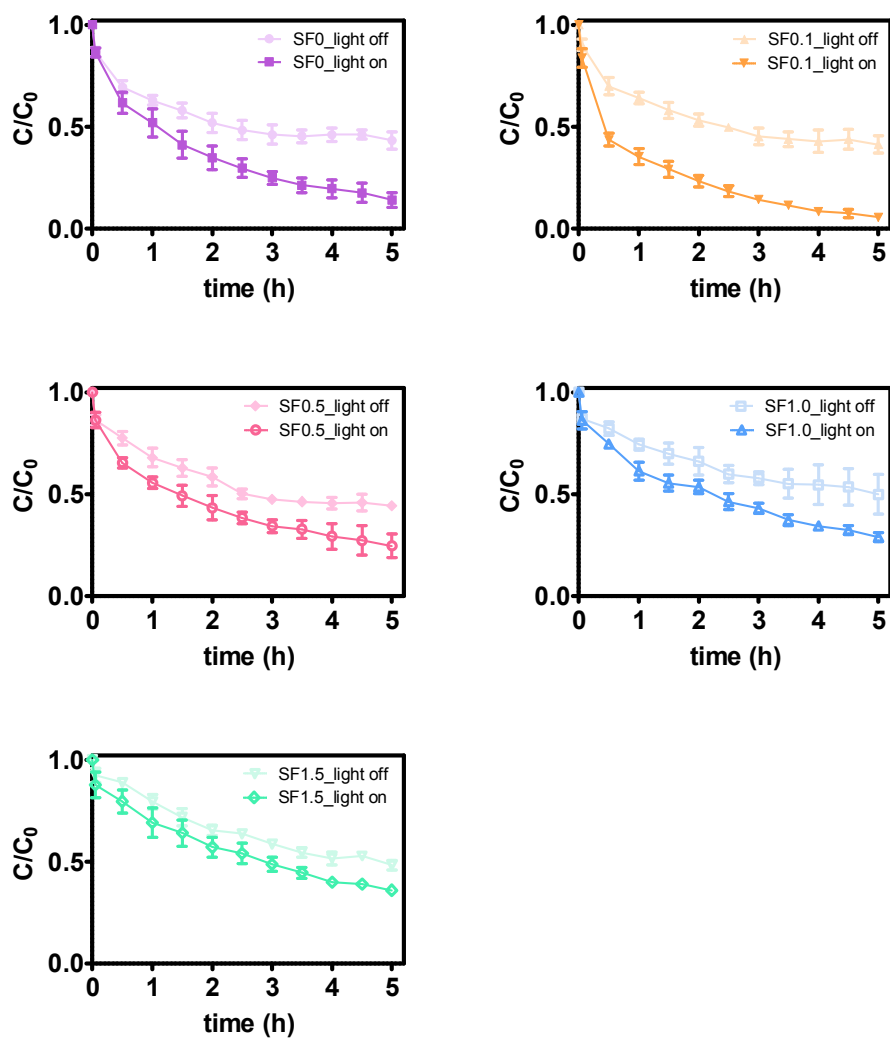


Figure 36. Relative concentration of Congo red on SF/CuO nanoparticles.

드의 상대농도를 나타낸 것이다. 빛을 차단하지 않았을 때 상대농도의 감소가 더 빠르게 일어나는 것을 모든 시료에서 관찰할 수 있지만 빛을 차단하였을 때에도 콩고 레드의 농도가 감소하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 광분해 뿐만 아니라 SF/CuO 나노파티클 표면에서의 콩고 레드의 흡착에 의해 감소한다고 볼 수 있다. 따라서 제조한 SF/CuO 나노파티클의 광분해능을 측정하기 위해 먼저 콩고 레드 수용액에 SF/CuO 파티클을 넣고 빛을 차단한 채 콩고 레드의 상대농도가 평형에 이를 때까지 교반하여 파티클의 평형흡착량을 계산하고 그것을 기반으로 광분해량을 계산하였다.

4.4.1.1 흡착능

Figure 37은 40 mg/L 콩고 레드 수용액에 SF/CuO 파티클을 넣고 빛을 차단한 채 교반하였을 때의 시간별 콩고 레드 흡착량을 나타낸 것이다. 전체적으로 각 SF/CuO 파티클의 콩고 레드 흡착량은 2시간 이내에 빠르게 증가하고 6시간 이후에는 서서히 평형에 도달하는 모습이었다. 이는 시간이 지남에 따라 흡착이 진행되며 SF/CuO 파티클의 흡착 가능 위치가 감소함과 동시에 파티클 주변의 콩고 레드 농도의 감소에 의한 일반적인 모습이라 할 수 있다.

SF의 함량이 높아질수록 평형흡착량(q_e)이 상대적으로 줄어드는 것을 볼 수 있으나 SF0, SF0.1, SF0.5, SF1.0 파티클의 q_e 는 20.34~24.16 mg/g로 유사한 값을 보였다. 이는 실험에 이용된 전체 콩고 레드 양의 12.7~15.1%에 해당하는 양이다(Table 20). 이에 반해 SF1.5 파티클의 경우 2시간 이내에 다른 SF/CuO 파티클들의 q_e 에 해당하는 양을 흡착하는 빠른 흡착을 보였으며, 12시간이 지났을 때 SF0 파티클의 1.8배 가까운 q_e 를 보였다. 다른 SF/CuO 파티클들의 유사한 q_e 에 비해 매우 높

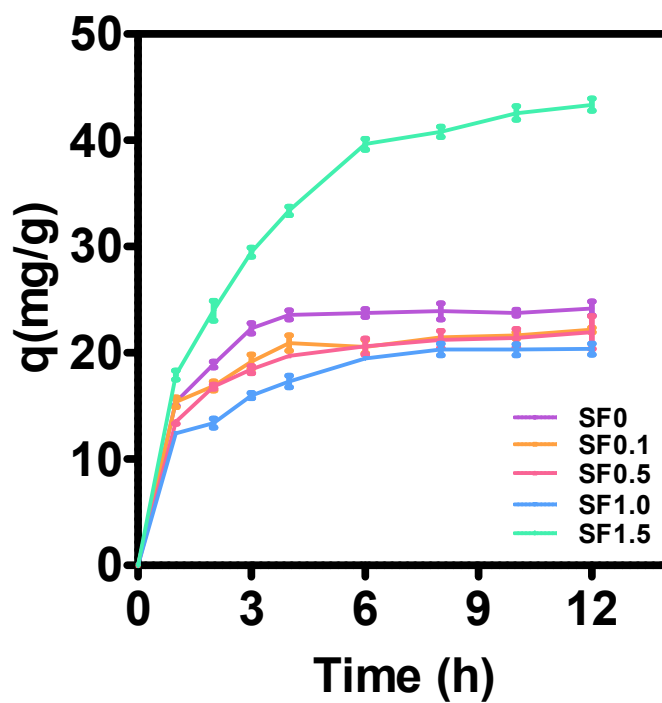


Figure 37. The quantity of adsorbed Congo red of SF/CuO nanoparticles (concentration of Congo red = 40 mg/L).

Table 20. Experimental equilibrium adsorption quantity (q_e) of Congo red on SF/CuO nanoparticles (concentration of Congo red = 40 mg/L).

Sample ID	SF0	SF0.1	SF0.5	SF1.0	SF1.5
q_e (mg/g)	24.164	22.157	21.917	20.340	43.366
(experimental)	± 0.676	± 0.204	± 1.536	± 0.533	± 0.565
Relative value	1	0.917	0.907	0.842	1.795

은 SF1.5 파티클의 q_e 는 SF1.5 파티클과 다른 SF/CuO 파티클들 사이의 구조 차이와 연관되어 보인다.

4.4.1.2 흡착거동

SF/CuO 파티클의 시간에 따른 콩고 레드 흡착량을 이용하여 $\log(q_e - q_t)$ 와 시간(t)을 축으로 한 그래프로 나타내고 선형 근사를 통해 유사일차반응 운동모델로 흡착거동을 확인하고자 하였다(Figure 38a). 이를 통해 계산한 모델 변수(parameter) 값과 상관계수(R^2)를 Table 21에 나타내었다. 또한 t/q_t 와 t 를 축으로 한 그래프와 선형 근사를 통해 계산한 유사이차반응 운동모델의 모델 변수 값과 R^2 도 각각 Figure 38b와 Table 21에 정리하였다.

각 그래프의 직선성과 높은 R^2 을 비롯해 유사이차반응 운동모델에 의해 계산된 평형흡착량과 실험으로부터 얻은 평형흡착량의 유사함을 통해 유사일차반응 운동모델보다 유사이차반응 운동모델로 SF/CuO 파티클의 콩고 레드 흡착을 더 잘 설명할 수 있다고 판단할 수 있다. 이러한 결과는 SF/CuO 파티클의 흡착 가능 위치와 콩고 레드의 농도에 의해 결정됨을 의미한다[156].

특히, SF1.5 파티클의 경우 운동모델을 이용해 계산된 q_e 값과 실험으로부터 얻은 q_e 값이 모두 다른 SF/CuO 파티클들에 비하여 매우 큰 값을 가지는 것으로 나타났다. 이는 SF1.5 파티클 내에 존재하는 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 와 SF 분자들 또는 그들의 복합체가 콩고 레드를 흡착하기 때문일 수 있다. 물론 SF 분자는 등전점이 3.8-3.9이므로[143], 중성조건에서 콩고 레드와 같은 음전하를 띄므로 SF 분자 단독으로 콩고 레드를 흡착하는 현상을 기대하기는 힘들다. SF1.5 파티클의 콩고 레드 흡착량을 뒷받침할 가능성이 있는 요소는 SF1.5 파티클 내부의 미세 공극구조이다.

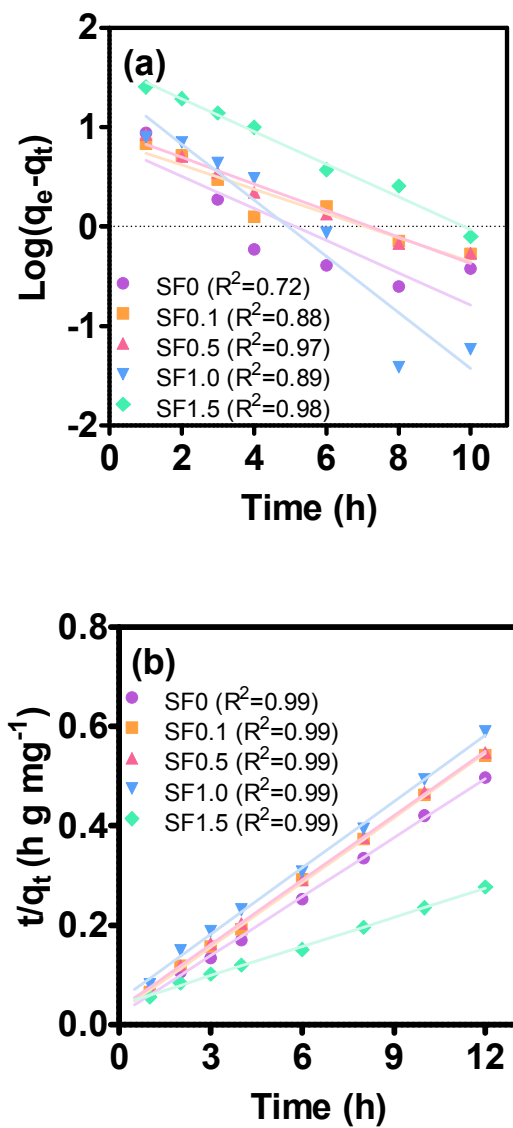


Figure 38. (a) pseudo-first-order and (b) pseudo-second-order kinetic plot of Congo red adsorption on SF/CuO nanoparticles (concentration of Congo red = 40 mg/L).

Table 21. Kinetic parameters for the uptake of Congo red on SF/CuO nanoparticles (concentration of Congo red = 40 mg/L).

Sample ID	SF0	SF0.1	SF0.5	SF1.0	SF1.5
Pseudo-second-order					
k_2 (g/mg·h)	0.079	0.073	0.059	0.041	0.009
q_e (mg/g)	25.316	23.095	23.148	22.472	51.282
R^2	0.9985	0.9990	0.9998	0.9969	0.9976
Pseudo-first-order					
k (h ⁻¹)	0.373	0.280	0.307	0.651	0.378
q_e (mg/g)	6.732	7.281	9.187	24.850	41.198
R^2	0.7217	0.8778	0.9657	0.8945	0.9837

SAXS 분석을 통해 SF1.5 파티클이 나노막대들의 질량 프랙탈로 형성되어 있다는 것이 밝혀졌으며 $\alpha=2.52$ 로 다른 SF/CuO 파티클에 비해 현저히 작은 값을 보였다(Table 11). 질량 프랙탈을 형성한 SF1.5 파티클의 내부 공간으로 콩고 레드가 잘 확산된다면 다른 SF/CuO 파티클에 비해 더 많은 양의 콩고 레드를 흡착할 수 있을 것이다.

4.4.1.3 광분해능

SF/CuO 파티클의 콩고 레드 흡착능 결과를 기반으로 광분해능 평가를 수행하였다. 40 mg/L 콩고 레드 수용액에 SF/CuO 파티클을 넣은 실험 용액을 빛이 통하지 않는 상자에 넣고 12시간 동안 교반하여 파티클의 콩고 레드 흡착이 평형에 다다르게 한 후 빛을 쬌어주며 교반하여 콩고 레드 수용액의 흡광도 측정을 통해 각 SF/CuO 파티클의 각 시간별 광분해능을 평가하였다.

Figure 39은 시간의 흐름에 따른 각 SF/CuO 파티클의 콩고 레드 광분해량을 나타낸 것이다. SF1.5 파티클은 앞서 가장 큰 평형흡착량을 보였던 것과 반대로 가장 적은 광분해 활성을 보이는 것으로 나타났다. Table 22에 나타낸 각 SF/CuO 나노파티클의 광분해량의 계산값을 통해서도 이러한 사실을 확인할 수 있었다. 이때, 광분해 실험에서의 각 시간별 광분해량 및 최종 광분해량 q_e 값은 SF/CuO 파티클에 의해 제거된 콩고 레드의 총량을 흡광도를 이용해 계산하고 그 값에서 평형흡착량을 빼는 방법으로 계산하였다. 이는 광분해 활성을 보여야 할 CuO 결정구조가 SF1.5 파티클에서는 다른 파티클들에 비하여 많이 형성되어 있지 않기 때문으로 보인다.

또한 SF/CuO 파티클이 콩고 레드를 광분해 하는데 소요되는 시간은 5시간으로 나타나 구리산화물을 이용한 염료 광분해 최근 연구 문헌들

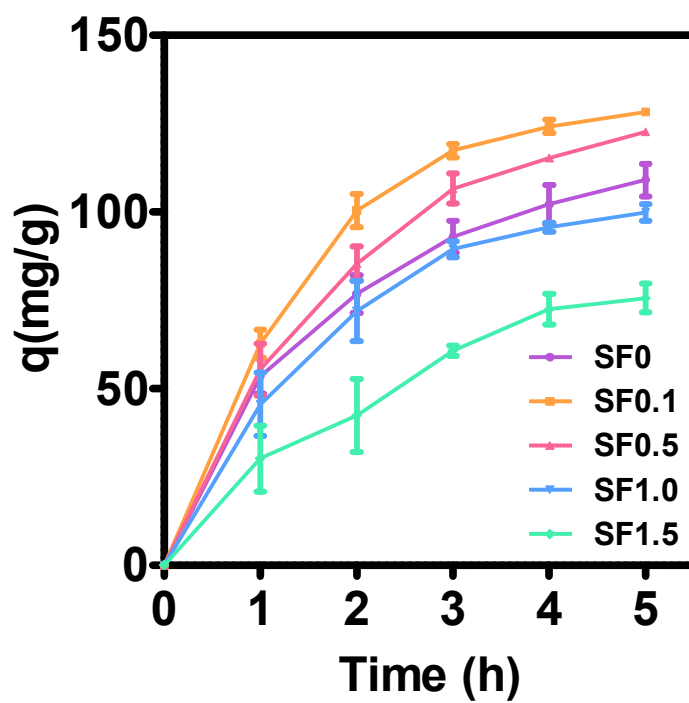


Figure 39. The quantity of photocatalytically degraded Congo red of SF/CuO nanoparticles.

Table 22. Experimental quantity of photocatalytic degradation (q_e) of Congo red on SF/CuO nanoparticles.

Sample ID	SF0	SF0.1	SF0.5	SF1.0	SF1.5
Adsorption quantity (0h)(mg/g)	24.35 ± 0.95	22.90 ± 1.47	21.97 ± 1.76	21.59 ± 1.87	43.38 ± 0.54
Total quantity (5h)(mg/g)	133.37 ± 4.66	151.20 ± 1.00	144.57 ± 0.72	121.35 ± 2.33	119.64 ± 3.95
q_e (mg/g) (difference between total and adsorption quantity)	109.02	128.30	122.60	99.76	76.26

(Table 3)에서 보고하였던 2~12시간 범위에는 들어갔으나 가장 빠른 시간 내에 분해한 것은 아니었다. 그러나 본 논문에서 실험한 조건에서는 콩고 레드 0.8 mg을 SF/CuO 나노파티클 5 mg으로 분해하는 실험으로 파티클 1 mg당 콩고 레드 0.16 mg을 분해하는 조건이었으며 다른 연구 문헌들에서는 파티클 1 mg당 염료 0.003-0.1 mg을 분해하는 조건으로 본 논문에서의 조건보다 훨씬 낮은 것으로 확인되었다. 물론 염료의 종류나 실험시 염료의 농도와 같은 실험 조건들이 모두 달라 직접적인 비교는 할 수 없지만 본 논문에서 제조한 SF/CuO 나노파티클의 콩고 레드 광분해능이 최근 보고된 구리산화물 광촉매 중에서도 우수한 편이라고 판단된다.

한편, SF1.0 파티클의 광분해량은 SF0 파티클보다 낮게 나타났으나 SF0.1, SF0.5 파티클의 광분해량은 더 높게 나타났다. 이는 전구체 용액에 SF 수용액을 첨가함으로써 광분해능이 개선된 SF/CuO 나노파티클을 제조할 수 있으며 적절한 SF 함량이 포함된 SF/CuO 나노파티클의 경우 최적의 광분해 효율을 나타낼 수 있다.

SF0.1, SF0.5 파티클의 광분해량이 SF0 파티클보다 높게 나타난 이유가 단순히 파티클 내부의 SF 분자의 존재로 인하여 SF 분자가 콩고 레드를 흡착하여 광분해량이 많은 것처럼 보이기 때문인지를 확인하기 위하여 CuO 나노파티클(SF0)과 SF 수용액을 콩고 레드 수용액에 함께 넣고 흡착량 및 광분해량을 살펴본 결과 첨가한 SF 수용액 양이 증가함에 따라 흡착량은 증가하지만 최종 콩고 레드 분해량은 오히려 감소하는 것을 확인할 수 있었다(Figure 40). 이는 본 논문에서 제조한 SF/CuO 파티클의 광분해 실험 결과에서 관찰된 것과 상반되는 결과를 나타낸다고 볼 수 있다. 따라서 SF0.1, SF0.5 파티클의 광분해량이 SF0 파티클보다 높게 나타난 이유는 단순히 콩고 레드를 더 흡착할 수 있는 SF 분자가

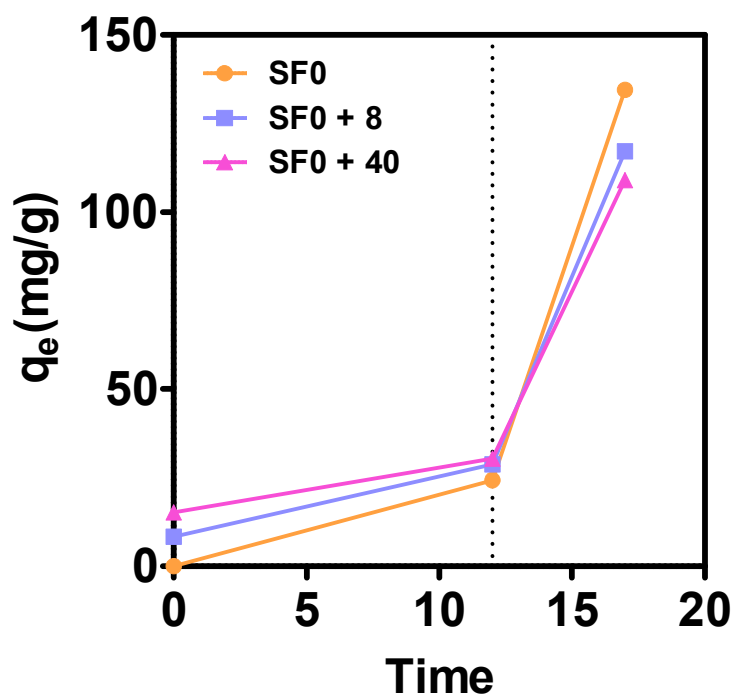


Figure 40. Congo red adsorption and the quantity of photocatalytic degradation for SF0 nanoparticle mixed with different SF aqueous solutions.

SF/CuO 나노파티클과 함께 존재하기 때문만은 아니라고 할 수 있다.

4.4.1.4 광분해 거동

광촉매 반응은 밴드갭 이상의 빛 에너지를 받아 생성되는 전자들에 의해 이루어지고 이러한 전자들은 빛 에너지를 공급해 주는 동안 무한히 생성된다고 할 수 있다. 특히 광촉매를 이용하여 염료 분해 실험을 하는 경우 전자와 염료의 분해 반응은 실제로는 이분자반응을 통해 진행된다. 하지만 전자의 경우 빛에 의해 지속적으로 생성되어 광분해 반응이 진행되는 동안의 변화를 무시할 수 있어 반응속도가 염료 분자의 농도 감소에 따라 줄어드는 일차반응처럼 보인다. 따라서 일반적으로 광촉매 반응은 유사일차반응 운동모델을 이용하여 설명하고 있다[157].

SF/CuO 파티클의 시간에 따른 콩고 레드 광분해량을 이용하여 $\log(q_e - q_t)$ 와 시간(t)을 축으로 한 그래프의 선형 근사를 통해 유사일차반응 운동모델로 광분해 거동을 살펴보았다(Figure 41). 이로부터 각 시간별 광분해에 의해 제거된 콩고 레드의 양을 계산할 수 있었고 이러한 결과는 유사일차반응 운동모델로 나타내었을 때 선형의 형태를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

그리고 유사일차반응 운동모델을 통해 계산한 모델 변수 값과 R^2 을 Table 23에 나타내었다. SF1.5 파티클을 제외한 모든 SF/CuO 파티클에서 높은 상관계수를 보였으며 최종 광분해량도 직선의 절편값을 이용해 계산한 q_e 값이 90% 내외의 유사한 값을 가지는 것으로 나타났다. 따라서 SF/CuO 파티클의 콩고 레드 광분해 거동은 유사일차반응 운동모델을 이용하여 설명할 수 있음을 확인하였다.

광분해 반응은 SF/CuO 파티클이 광자를 흡수하며 시작된다. SF/CuO 파티클의 가전자대에 안정하게 존재하던 전자가 에너지를 흡수하면 전도

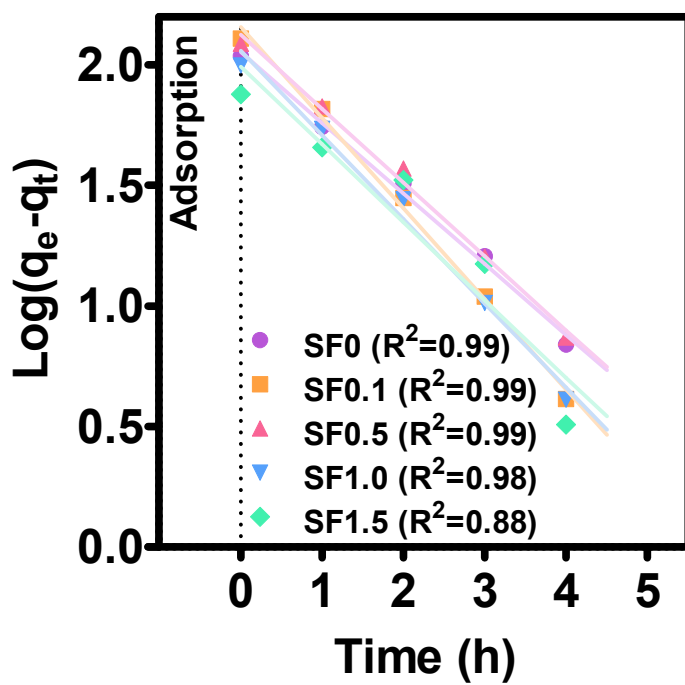


Figure 41. Pseudo-first-order kinetic plot of photocatalytic degradation of Congo red on SF/CuO nanoparticles.

Table 23. Pseudo-first-order kinetic parameters for the photocatalytic degradation of Congo red on SF/CuO nanoparticles.

Sample ID	SF0	SF0.1	SF0.5	SF1.0	SF1.5
k (h^{-1})	0.675	0.867	0.706	0.806	0.744
q_e (mg/g)	113.22	143.94	133.24	114.76	98.47
R^2	0.9924	0.9934	0.9917	0.9851	0.8787

대로 이동하고 정공을 형성한다. 이 정공은 주변의 수산화기로부터 전자를 빼앗아 안정한 상태로 돌아가고 수산화기는 수산화 라디칼을 형성하게 되며 전도대로 이동한 전자 역시 식 (4)와 (6)을 거쳐 수산화 라디칼을 형성한다. 빛 흡수를 통해 SF/CuO 파티클이 흡수한 에너지를 통해 형성된 전자와 정공이 모두 수산화 라디칼을 형성하는데 이용되는 것으로 알려져 있다[9]. Devi 등의 겔 크로마토그래피 질량분석법을 이용한 분해과정의 중간체들의 분석 연구에 따르면, 빛 에너지 흡수를 통해 형성된 수산화 라디칼이 콩고 레드를 분해하는데 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다[158]. 또한 콩고 레드 분해 거동을 분석하여 아조기 분해로 시작되는 콩고 레드의 광분해 최종산물은 이산화탄소와 물인 것으로 보고하고 있다.

4.4.2 메틸렌 블루 분해능

메틸렌 블루는 고리 방향족 화합물 중 하나로 콩고 레드와 반대로 양이온성의 염료 중 하나이며 DNA와 동물세포와 같은 음전하를 띄는 물질을 염색하는 데 이용되기도 한다. 염료의 표면전하에 따라 파티클의 광분해능이 많은 차이를 보이므로 콩고 레드와 반대의 표면성질을 갖는 염료에 대한 흡착능 및 광분해능을 평가함으로써 SF/CuO 나노파티클의 광분해능이 오염물의 표면전하에 의해 어떠한 영향을 받는지 살펴보고 응용가능성의 폭을 넓힐 수 있을 것으로도 기대된다.

4.4.2.1 흡착능

Figure 42는 25 mg/L 메틸렌 블루 수용액에 SF/CuO 파티클을 넣고 빛을 차단한 채 교반하며 각 시간별 흡착량을 나타낸 그래프이다. 모든 SF/CuO 파티클들의 평균 평형흡착량은 10.40~11.76 mg/g의 범위에서 오차 범위내의 유사한 흡착량을 보였다(Table 24). 이러한 흡착량은 실험에 사용된 전체 메틸렌 블루 양의 20.80~23.52%에 해당하는 양이다. 메틸렌 블루는 양이온성의 염료로서 콩고 레드와 반대의 성질을 보인다. 따라서 표면 전하가 양의 값을 가지는 SF/CuO 파티클의 평형흡착량의 감소가 일어날 것으로 예상할 수 있으며 실제 흡착량도 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 양전하의 산화물에 정전기적으로 인력이 작용할 것으로 생각되었던 콩고 레드와 달리 양이온성의 메틸렌 블루 염료의 흡착에는 표면의 전하가 도움이 되지 않음을 의미한다. 또한 콩고 레드 흡착 실험에서 다른 SF/CuO 파티클에 비해 약 1.8~2배 많은 흡착량을 보였던 SF1.5 파티클의 메틸렌 블루 흡착량이 다른 SF/CuO 파티클들과 유사한 것도 메틸렌 블루 염료의 전하 성질 때문일 것으로 보인다.

한편 각 SF/CuO 파티클은 평형흡착량에 해당하는 양의 75% 이상의

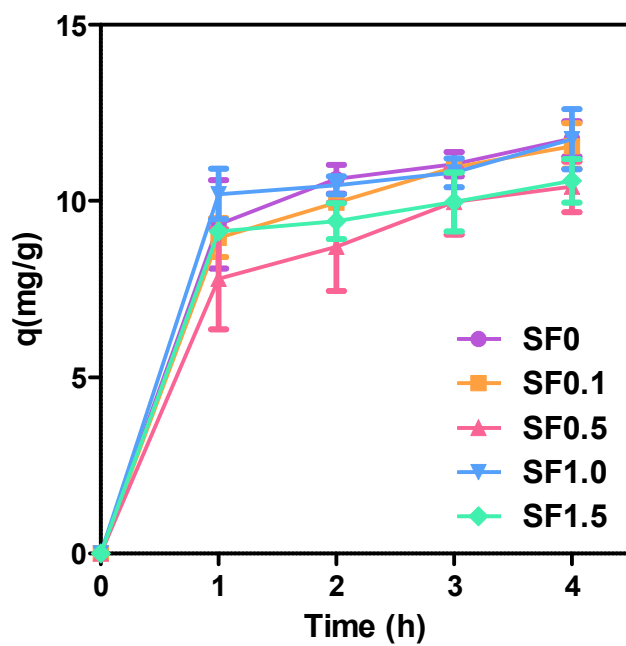


Figure 42. The quantity of adsorbed Methylene blue of SF/CuO nanoparticles.

Table 24. Experimental equilibrium adsorption quantity (q_e) for the uptake of Methylene blue on SF/CuO nanoparticles.

Sample ID	SF0	SF0.1	SF0.5	SF1.0	SF1.5
q_e (mg/g)	11.76	11.56	10.40	11.75	10.57
(experimental)	± 0.51	± 0.65	± 0.72	± 0.86	± 0.62
Relative value	1	0.98	0.89	1.00	0.90

양을 1시간 이내에 흡착하고 이후에는 흡착량이 점점 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 메틸렌 블루의 흡착 역시 콩고 레드 흡착 실험에서와 마찬가지로 시간이 지남에 따라 흡착이 진행되면서 SF/CuO 파티클의 흡착 가능 위치가 감소함과 동시에 파티클 주변의 메틸렌 블루 농도의 감소에 의한 일반적인 모습이라 할 수 있다.

4.4.2.2 흡착 거동

SF/CuO 파티클의 시간에 따른 메틸렌 블루 흡착량을 이용하여 $\log(q_e - q_t)$ 와 시간(t)을 축으로 한 그래프로 나타내고 선형 근사를 통해 유사일차반응 운동모델로 흡착거동을 확인하고자 하였다(Figure 43). 이를 통해 계산한 모델 변수 값과 상관계수를 Table 25에 나타내었다. 또한 t/q_t 와 t 를 축으로 한 그래프와 선형 근사를 통해 계산한 유사이차반응 운동모델의 모델 변수 값과 R^2 도 같이 나타내었다.

콩고 레드 흡착 실험에서와 마찬가지로 유사일차반응 운동모델보다 유사이차반응 운동모델로 SF/CuO 파티클의 메틸렌 블루 흡착을 더 잘 설명할 수 있다. 이는 각 그래프의 직선성과 높은 R^2 을 비롯해 유사이차반응 운동모델을 이용해 계산된 q_e 값과 실험으로부터 얻은 q_e 값의 유사함을 통해 판단할 수 있다. 이러한 결과 역시 SF/CuO 파티클의 메틸렌 블루 흡착속도가 SF/CuO 파티클의 흡착 가능 위치와 메틸렌 블루의 농도에 의해 결정됨을 의미한다.

CuO 파티클과 SF 분자를 함유한 파티클들은 서로 반대의 표면 전하를 나타내는 것으로 확인되었으나 전혀 다른 성질을 가지는 염료와의 흡착능에서 나타나는 차이를 보이지는 않았다. 또한, 초반 1시간에 평형흡착량의 75% 이상의 양을 흡착한 것은 메틸렌 블루와 SF/CuO 파티클이 같은 전하임에도 불구하고 상대적으로 빠른 시간 내에 흡착이 일어날 수

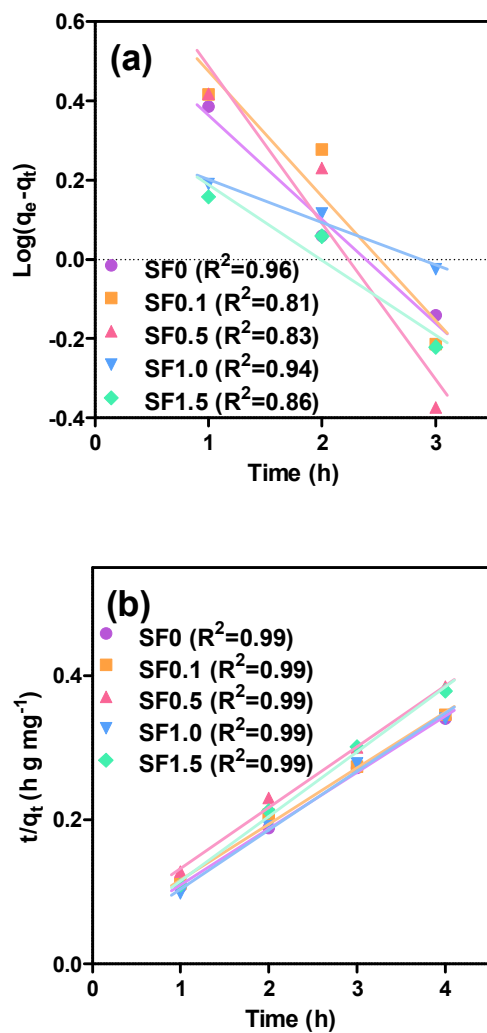


Figure 43. (a) pseudo-first-order and (b) pseudo-second-order kinetic plot of Methylene blue adsorption on SF/CuO nanoparticles.

Table 25. Kinetic parameters for the uptake of Methylene blue on SF/CuO nanoparticles.

Sample ID	SF0	SF0.1	SF0.5	SF1.0	SF1.5
Pseudo-second-order					
k_2 (g/mg • h)	0.196	0.154	0.151	0.299	0.326
q_e (mg/g)	12.780	12.878	11.813	12.255	11.123
R^2	0.9972	0.9958	0.9979	0.9899	0.9954
Pseudo-first-order					
k (h ⁻¹)	0.605	0.724	0.910	0.248	0.436
q_e (mg/g)	4.229	6.144	7.619	2.038	2.384
R^2	0.9614	0.8111	0.8300	0.9394	0.8593

있음을 보여준다. 이상의 결과들은 SF/CuO 나노파티클이 갖는 표면 전하 이외에도 다른 특성들의 영향이 파티클의 흡착능에 영향을 미친다는 것을 의미한다.

4.4.2.3 광분해능

25 mg/L 메틸렌 블루 수용액 20 ml에 5 mg의 SF/CuO 파티클을 넣은 현탁액을 빛이 통하지 않는 상자에 넣고 4시간 동안 교반하여 파티클의 메틸렌 블루 흡착량이 평형흡착량에 다다르게 한 후 각 시간별 광분해능을 평가하였다(Figure 44). 시간에 따른 각 SF/CuO 파티클의 메틸렌 블루 광분해 실험에서도 SF1.5 파티클은 콩고 레드 광분해 실험과 마찬가지로 가장 적은 광분해량을 보이는 것으로 나타났다(Table 26). 이 역시 CuO 결정구조가 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 결정구조와 공존하기 때문에 빛 에너지에 의한 전자-정공 쌍을 만들어 내는 효율이 다른 CuO 나노파티클에 미치지 못하기 때문이다.

또한 SF/CuO 파티클의 메틸렌 블루 광분해는 콩고 레드 광분해에 비하여 천천히 평형에 다다르는 것으로 나타낼 뿐만 아니라 평형에 다다랐을 때의 광분해량도 콩고 레드 광분해량에 비해 적은 것으로 나타났다. 이는 파티클의 표면전하와 메틸렌 블루의 전하 특성이 양이온으로 같기 때문에 나타나는 결과라고 볼 수 있으나 SF0 파티클 역시 광분해량이 감소하는 것으로 나타나므로 표면전하에 의한 영향만으로는 설명하기 어렵다. 흡착과 광분해 모두 표면 전하의 영향이 상대적으로 적게 나타나는 이유는 실험을 교반을 하면서 진행하기 때문으로 생각된다. 콩고 레드 광분해 실험시 교반을 멈추고 수 주간 보관해야 가라앉던 SF/CuO 파티클들이 메틸렌 블루의 광분해 실험에서는 교반을 멈춘 당일에 SF/CuO 파티클들이 가라앉아 투명한 상층액을 관찰하였던 것을 통해서

SF/CuO 파티클의 표면전하에 의한 영향을 분명히 살펴볼 수 있었다. 하지만 교반을 통해서 비록 서로 다른 표면 성질을 가지는 SF/CuO 나노파티클과 염료이기는 하지만 지속적으로 접근 가능한 상황에서 그 영향이 줄어들었을 것으로 생각된다. 교반에 의한 영향은 광분해량에서도 나타날 것으로 예측된다.

한편 최종 광분해량은 SF를 첨가하여 CuO 결정구조를 형성한 SF0.1, SF0.5, SF1.0 파티클 모두 SF0 파티클보다 높은 것을 확인할 수 있었으며 SF0 파티클은 SF1.5 파티클과 유사한 수준의 광분해량을 보였다. 실험조건에서 메틸렌 블루 전체를 분해하는 경우 총분해량은 100 mg/g으로 SF를 함유한 CuO 나노파티클들은 8시간이면 메틸렌 블루를 완전히 분해하는 것으로 나타났다.

양이온성의 메틸렌 블루와 음이온성의 콩고 레드 모두 SF를 함유한 SF/CuO 나노파티클들의 광분해능이 더 뛰어난 것으로 나타났다. 밴드갭 에너지도 서로 유사한 파티클 사이의 이러한 결과는 전자-정공 쌍의 재결합을 SF가 방해하기 때문으로 생각된다. 밴드갭 에너지 이상의 빛 에너지에 의해 CuO의 가전자대에서 전도대로 전자가 이동한다. 이 때 발생한 전자들 중 일부가 근처의 SF로 이동하면 전자는 사라지더라도 정공은 남아있게 된다. 이 정공이 앞서 살펴보았던 식 (2), (3)과 같이 주위의 물, 수산화기와 반응하여 수산화라디칼을 형성하게 되면 광분해가 일어날 수 있다. 일반적으로 이러한 현상을 이용하기 위하여 두 가지 금속의 하이브리드 산화물을 제조하거나[8, 159] 그래핀과 같은 전도성이 있는 물질과 구리산화물 고정하는 방법을 이용한다[13, 121, 129]. Choi 등의 환원그래핀 산화물에 고정된 구리산화물을 이용한 광분해능 평가 연구에서 구리 결정으로부터 생성된 전자 중의 일부가 환원그래핀 산화물로 넘어가 광분해능이 더 뛰어날 수 있음을 보고하였다[13]. SF/CuO

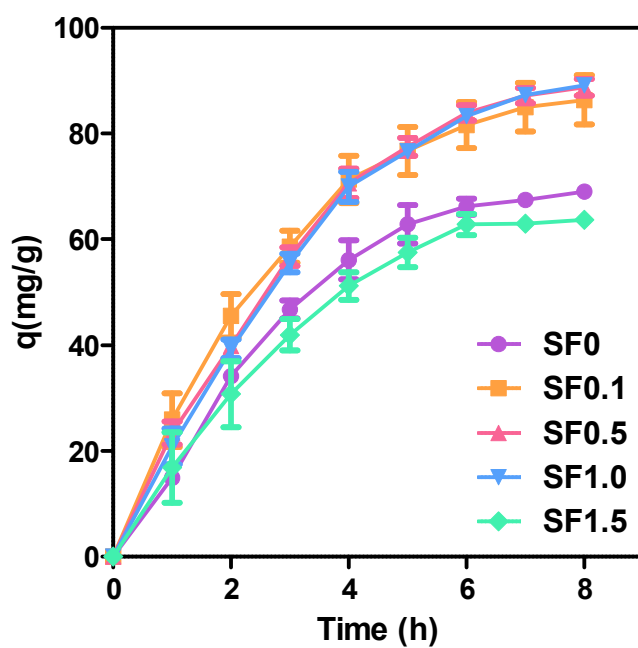


Figure 44. The photocatalytically degraded Methylene blue quantity of SF/CuO nanoparticles.

Table 26. Experimental quantity of photocatalytic degradation (q_e) of Methylene blue on SF/CuO nanoparticles.

Sample ID	SF0	SF0.1	SF0.5	SF1.0	SF1.5
Adsorption quantity (0h)(mg/g)	11.759 ± 0.505	11.558 ± 0.651	10.402 ± 0.718	11.747 ± 0.859	10.567 ± 0.521
Total quantity (12h)(mg/g)	80.770 ± 0.830	97.927 ± 4.654	99.148 ± 1.548	100.889 ± 1.346	74.270 ± 0.790
q_e (mg/g) (difference between total and adsorption quantity)	69.011	86.369	88.746	89.142	63.704

파티클 내에 존재하는 SF의 전도성이 금속 및 그래핀 종류에 미치지지는 못하지만 어느 정도의 전자는 잡을 수 있을 것으로 생각되며 이를 통해 SF가 SF/CuO 나노파티클의 광분해능에 충분히 영향을 줄 수 있다고 생각된다.

Table 26에서 나타낸 바와 같이 메틸렌 블루에 대한 총분해량은 파티클에 따라 실험에 사용한 염료가 모두 분해되었을 때의 양인 100 mg/g을 초과하기도 하는데 이는 실제 실험에 사용한 나노파티클의 질량이 5 mg에 미치지 못한 시료에서도 분해가 거의 다 일어났기 때문이다.

4.4.2.4 광분해 거동

SF/CuO 파티클의 시간에 따른 메틸렌 블루 광분해량을 이용하여 $\log(q_e - q_t)$ 와 시간(t)을 축으로 한 그래프의 선형 근사를 통해 유사일차반응 운동모델로 광분해 거동을 살펴보았다(Figure 45). 광분해 실험에서의 각 시간별 광분해량 및 최종 광분해량 q_e 값은 콩고 레드 광분해능 거동 평가에서와 마찬가지로 SF/CuO 파티클에 의해 제거된 메틸렌 블루의 총량을 흡광도를 이용해 계산하고 그 값에서 평형흡착량을 뺀 값으로 산출하였다. 이를 통해 각 시간별 광분해에 의해 제거된 메틸렌 블루의 양을 계산할 수 있었고 이러한 결과는 유사일차반응 운동모델로 나타내었을 때 선형의 형태를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

그리고 Table 27에 유사일차반응 운동모델을 통해 계산한 모델 변수 값과 R^2 을 나타내었다. SF1.5 파티클을 제외한 모든 SF/CuO 파티클에서 높은 상관계수를 나타냈으며 최종 광분해량도 직선의 절편값을 이용해 계산한 q_e 값의 90% 내외의 유사한 값을 가지는 것으로 나타났다. 이를 통해 SF/CuO 파티클의 메틸렌 블루 광분해 거동은 유사일차반응 운동모델을 이용하여 설명할 수 있음을 확인하였다.

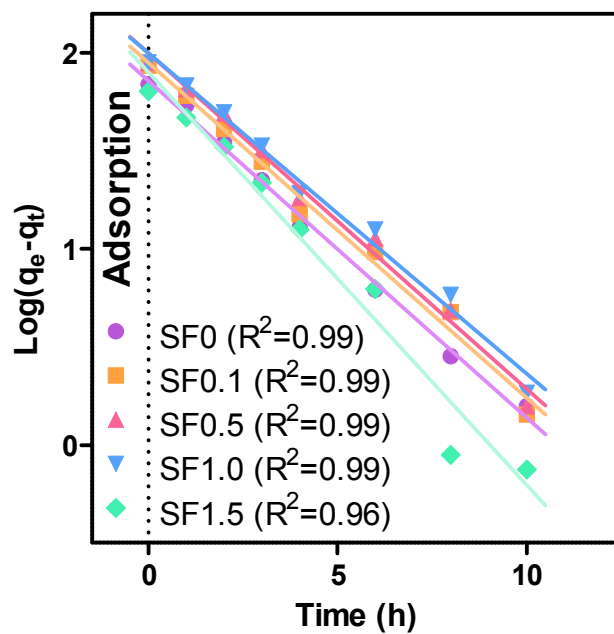


Figure 45. Pseudo-first-order kinetic plot of photocatalytic degradation of Methylene blue on SF/CuO nanoparticles.

Table 27. Pseudo-first-order kinetic parameters for the photocatalytic degradation of Methylene blue on SF/CuO nanoparticles.

Sample ID	SF0	SF0.1	SF0.5	SF1.0	SF1.5
k (h^{-1})	0.395	0.393	0.394	0.377	0.485
q_e (mg/g)	71.791	88.391	99.129	99.625	79.458
R^2	0.994	0.987	0.988	0.986	0.964

4.4.3 흡착 및 광분해거동의 종합적 고찰

지금까지 수열합성법을 이용하여 SF를 함유한 CuO 나노파티클을 제조하고 이를 광촉매로 이용하여 유기 염료의 분해 성능을 살펴보았다. 전구체 용액에 SF를 첨가하여도 파티클들은 CuO 결정구조를 형성하여 광촉매로서 역할을 할 수 있으며, 또한 유사한 밴드갭 에너지를 가지는 것으로 나타나 빛 에너지를 통해 전자-정공쌍을 생성하는 능력도 유사함을 확인하였다. 하지만 SF 첨가에 의한 형태학적 구조의 변화와 표면에 존재하는 SF 및 CuO의 함량 차이는 파티클간 흡착 및 광분해거동의 차이를 만들어낸다. 형태학적 구조는 수용액 환경에서의 파티클의 크기인 제타 사이즈에 영향을 줄 것이며 표면의 SF 및 CuO 함량은 생성된 전자-정공쌍이 라디칼을 형성하는데 영향을 줄 것이다. 본 절에서는 콩고 레드와 메틸렌 블루를 이용하여 흡착능 및 광분해능을 살펴본 결과를 토대로 SF/CuO 나노파티클의 흡착 및 광분해거동에 영향을 미치는 파티클의 다양한 구조 특성 인자에 대해 고찰하고자 한다.

4.4.3.1 흡착거동

유사이차반응 운동모델을 이용하여 계산한 콩고 레드와 메틸렌 블루에 대한 SF/CuO 파티클의 평형흡착량(Table 21, 25)과 흡착에 영향을 미칠 것으로 생각되는 파티클의 성질들의 상대적인 값을 고려하면 각 파티클의 구조 및 성질이 흡착능에 영향을 미치는 정도를 판정할 수 있다. 몇 가지 인자에 따른 SF/CuO 나노파티클의 흡착거동을 종합적으로 검토하여 정리하면 다음과 같다.

염료의 흡착은 파티클의 표면에서 일어나는 현상이므로 제조한 SF/CuO 파티클의 벌크를 구성하고 있는 결정구조보다 파티클 표면의 결정구조가 콩고 레드와 메틸렌 블루의 흡착에 큰 영향을 미칠 것이다.

따라서 X선 광전자 스펙트럼을 통해 확인한 파티클 표면의 SF, CuO 구조의 함량(Table 12, 13)이 중요한 역할을 한다.

SF는 일반적으로 수용액에서 음전하를 띄어 SF/CuO 나노파티클 표면의 SF의 함량의 증가는 정전기적으로 메틸렌 블루의 흡착에 유리하므로[140] 표면의 SF 함량이 증가할수록 메틸렌 블루의 상대적인 흡착량이 증가하고 콩고 레드의 상대적인 흡착량은 감소할 것으로 예측할 수 있다. 실제로 SF를 함유한 나노파티클의 상대적 흡착량은 콩고 레드보다 메틸렌 블루에서 더 크게 나타난다. 하지만 SF/CuO 파티클의 CuO 파티클(SF0)에 대한 상대적인 흡착량은 SF에 의한 효과보다 큰 영향을 주는 파티클의 다른 성질이 있음을 보인다. 특히 SF의 함량이 가장 높은 SF1.5 파티클의 경우 오히려 콩고 레드 흡착량이 상대적으로 매우 크고(Table 21) 메틸렌 블루 흡착량은 다른 파티클들에 비해 작음(Table 25) 것으로 나타났다. 이는 SF1.5 파티클 표면의 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 결정구조가 전자를 붙잡는(scavenge) 역할을 하여 콩고 레드 흡착에는 유리하지만 메틸렌 블루 흡착에는 불리하게 작용하며 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 함량이 큰 SF1.5 파티클에서 이러한 경향이 뚜렷하게 나타난다. 본 논문에서의 콩고 레드와 메틸렌 블루 흡착 실험결과는 이러한 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 함량이 염료의 흡착에 결정적인 역할을 하는 것으로 나타나 콩고 레드 흡착에서는 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 함량이 가장 적은 SF1.0 파티클의 흡착량이 가장 적었으며 메틸렌 블루 흡착에서는 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 함량이 가장 많은 SF1.5 파티클의 흡착량이 가장 적었다.

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 함량에 의한 영향은 제타 사이즈 차이에 의한 것보다 염료 흡착능 차이에 더 큰 영향을 끼치는 것으로 확인되었다. 제타 사이즈가 매우 큰 SF1.5 파티클(Table 15)의 경우 염료 흡착을 저해함에도 불구하고 SF1.5 파티클의 콩고 레드 흡착량이 매우 큰 것은 염료 흡착에

결정적인 역할을 하는 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 함량이 다른 파티클들에 비해 높았기 때문이다.

이상과 같이 SF/CuO 파티클의 콩고 레드 및 메틸렌 블루 흡착능에 파티클 표면의 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조의 함량이 가장 큰 영향을 미치고 전기적 성질에 따라 직접적으로 염료를 흡착할 수 있는 SF의 존재는 콩고 레드와 메틸렌 블루의 상대적인 흡착량 차이를 만드는 정도의 영향만 미치며 제타 사이즈에 의한 영향은 거의 관찰되지 않는 것으로 나타났다.

4.4.3.2 광분해거동

SF/CuO 나노파티클의 염료 흡착능과 마찬가지로 광분해능 역시 파티클의 특정 성질에 의해서만 결정되는 것은 아니다. 따라서 유사일차반응 운동모델을 이용한 콩고 레드와 메틸렌 블루에 대한 각 SF/CuO 파티클의 평형 광분해량(Table 23, 27)과 파티클 성질들의 상대적인 값을 고려하여 SF/CuO 나노파티클의 구조 및 성질이 광분해능에 얼마나 영향을 미치는지 살펴본 결과를 종합적으로 정리하면 다음과 같다.

흡착능과 달리 표면의 결정구조보다 벌크를 구성하는 결정구조가 SF/CuO 파티클의 광분해능에 가장 결정적인 영향을 미치는 것으로 보인다. XRD 측정 결과, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 결정구조가 나타난 SF1.5 파티클과 CuO 결정구조의 다른 파티클들의 광분해능 차이가 가장 크게 나타난다. 광분해능은 빛 에너지를 받아 전자와 정공을 생산해내는 능력에서 출발하여 이렇게 생산된 전자가 산소와 반응하여 초산화물 음이온을 형성해 오염물을 분해하는 능력이라고 할 수 있다. 각 SF/CuO 나노파티클의 밴드갭 에너지가 모두 유사한 것으로 나타났으므로 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조의 존재로 인해 CuO 결정구조의 함량이 적은 SF1.5 파티클의 경우 전자와 정공을 생산해내는 능력이 상대적으로 낮을 것이다. 뿐만 아니라 $\text{Cu}(\text{OH})_2$

구조가 전자를 붙잡아 초산화물 음이온 형성을 방해하는 역할을 할 것이다. 실제로 전기화학분야에서 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조의 전자를 붙잡는 성질을 이용해 CuO 구조의 대응물(counterpart)로 활용한 전극소재를 개발해 전극에서의 산화환원 반응을 더 빠르게 일어나도록 하는 연구 결과도 보고되었다[130]. 이로부터 SF1.5 나노파티클의 광촉매능이 다른 파티클에 미치지 못함이 벌크의 결정구조에 의한 결과임을 알 수 있다.

벌크의 결정구조가 CuO 결정구조로 이루어진 SF0, SF0.1, SF0.5, SF1.0 파티클의 상대적인 평형 광분해량 차이는 표면의 CuO 함량에 비례하고 제타 사이즈에 반비례하는 것으로 나타났다. 표면의 CuO 결정구조 함량이 미치는 영향은 앞서 설명한 광분해능의 원리로 다시 설명이 가능하다. 외부의 염료와 직접 접할 수 있는 표면에서 형성된 전자와 정공이 광분해능에 직접적인 영향을 주는 것이다.

한편 파티클의 형태학적 구조 및 표면적이 광분해에 미치는 영향은 수용액 환경에서 파티클 입자의 크기인 제타 사이즈에 의한 영향이라 할 수 있다. 오염물을 분해시키기 위한 광촉매로서 파티클의 수용액 환경에서의 크기가 작다는 것은 상대적으로 오염물과 접촉하여 오염물을 흡착하거나 광분해 할 수 있는 기회가 더 많아짐을 의미한다. SF0.1, SF0.5, SF1.0 파티클은 SF0에 비해 제타 사이즈가 작은 것으로 나타났다(Table 15). 이러한 현상은 CuO 파티클(SF0)의 형태학적 구조가 종횡비가 큰 실과 같은 형태에서 SF의 첨가에 따라 잎과 렌즈의 형태로 구조가 바뀌며 종횡비가 작아지는 것에 영향을 받을 것으로 추측된다(Figure 4, Table 5).

SF/ CuO 나노파티클의 표면에 존재하는 SF는 파티클의 광분해능에 긍정적인 역할과 부정적인 역할을 동시에 하는 것으로 나타났다. SF0.1, SF0.5, SF1.0 파티클 표면에 존재하는 SF 분자는 빛 에너지를 받아 전

자와 정공을 생산해내는 양을 SF0에 비해 상대적으로 적게 할 것임을 짐작할 수 있다. 하지만 SF 분자의 존재로 인해 CuO 나노막대의 폭이 상대적으로 작게 형성되고 결정구조 사이의 결함(defect)이 발생하여 형성된 전자와 정공이 재결합하는 것을 방해해 전자-정공 쌍이 염료의 분해에 참여하는 효율을 높이는 역할도 할 수 있다. 앞서 언급한바와 같이 벌크 CuO 광촉매는 가시광선 영역을 효율적으로 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성하지만 좁은 밴드갭 때문에 생성된 전자-정공 쌍이 빠르게 재결합하여 광촉매 반응에 이용하지 못해 광촉매 효율이 낮으며[13], 밴드갭 에너지가 거의 같은 시료들 사이에도 전자-정공 쌍의 재결합을 방해하는 능력이 높을 때 광분해 효율도 높다[24]. 따라서 SF0 파티클과 SF0.1, SF0.5, SF1.0 파티클의 광분해능 차이는 생성한 전자-정공 쌍의 재결합을 방해하는 능력의 차이에서 나타난다고 할 수 있다.

파티클 표면에 존재하는 SF의 존재는 생성된 전자-정공 쌍의 효율을 높이는 역할 외에도 메틸렌 블루와의 정전기적 인력에 의한 상호작용 [140]을 통하여 광분해능에 영향을 미치는 것으로 보인다. SF0의 평형 광분해량에 비하여 SF0.1, SF0.5, SF1.0 파티클은 콩고 레드의 경우 101~127%의 광분해량(Table 23)을 보였으며 메틸렌 블루에 대해서는 123~139%의 더 높은 광분해량(Table 27)을 보이는 것으로 나타나 파티클 표면에 존재하는 SF와 메틸렌 블루 사이의 상호작용이 SF를 함유한 파티클의 광분해량에 더욱 긍정적인 영향을 미쳤음을 알 수 있다.

이상과 같이 다양한 파티클의 구조 특성과 성질들이 광분해능에 미치는 영향을 종합적으로 살펴보았다. SF/CuO 나노파티클의 콩고 레드 및 메틸렌 블루 광분해능에는 벌크를 구성하는 결정구조가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 표면의 결정구조가 가장 큰 영향을 미쳤던 흡착능과 달리 광분해능에서는 실제 전자-정공 쌍이 라디칼을 형성해 염

료를 분해시키는 표면에서의 반응 외에도 벌크의 결정구조가 파티클 내부에서 전자-정공의 효율에 영향을 미치기 때문으로 요약할 수 있다. 그리고 제타 사이즈, 표면의 CuO 함량도 직접적인 영향을 미치며 표면에 존재하는 SF의 정전기적 성질도 간접적인 영향을 미치는 것으로 나타난다. 따라서 SF를 템플릿으로 사용하여 CuO 나노구조 파티클을 제조하는 경우 전구체 용액 내에 SF 분자의 적절한 첨가는 CuO 결정구조를 형성하면서도 제타 사이즈가 작은 SF/CuO 파티클이 만들어지게 하여 표면의 CuO 함량이 낮아짐에도 불구하고 생성되는 전자-정공 쌍의 재결합을 방해하여 전체적인 광분해능이 우수해지는 것이라 할 수 있다.

5. 결 론

본 논문에서는 SF를 템플릿으로 이용하여 CuO 나노구조 파티클을 합성하고 구조 특성 및 성질을 측정하여 광촉해 성능을 평가하였다. 전구체 용액에 SF 첨가량을 달리하여 제조한 SF/CuO 나노파티클의 형태학적 구조와 결정구조 분석을 통해 나노파티클 형성 과정에서 SF의 역할을 규명하고 반응시간별 구조 특성 변화를 관찰함으로써 나노파티클 형성 메카니즘을 제시하였다. 그리고 유기염료 분해 실험을 통해 제조한 SF/CuO 나노파티클의 흡착거동 및 분해거동을 살펴봄으로써 광분해능을 고찰하였다.

전구체 용액 제조 시 SDS 계면활성제를 첨가함으로써 SF/CuO 나노파티클 형성에 소요되는 72시간 이상의 반응시간을 18시간 이내로 줄일 수 있었다. SF0, SF0.1 나노파티클의 경우 6시간의 반응시간으로도 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 구조가 모두 CuO 구조로 전환되었음을 X-선 회절 분석 결과를 통해 확인하였다. 또한 전구체 용액에 SF 첨가량이 증가할수록 제조되는 나노파티클의 길이는 515 nm에서 165 nm으로 짧아지고 너비는 91 nm에서 127 nm으로 넓어져 종횡비가 현저히 감소함을 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다. 따라서 전구체 용액에 SDS를 첨가하고 SF 수용액의 양을 달리 첨가하여 다양한 SF 분자가 함유된 CuO 나노파티클의 제조 방법은 CuO 나노입자의 결정구조를 빠르게 형성시키면서 형태학적 구조를 다양하게 변화시킬 수 있는 효과적인 합성 방법임을 제시하였다.

X-선 회절 및 FT-IR 분석을 통하여 SF/CuO 나노파티클이 단사정계의 CuO 결정구조로 이루어져 있음을 확인하였으며 결정입자의 격자상수

도 SF의 함량에 무관하게 거의 같은 값을 가졌다. 한편, SF의 함량이 높은 SF1.5 파티클의 경우 CuO 결정과 함께 Cu(OH)₂ 결정구조가 공존함을 통해서 전구체 용액 내 과량의 SF 분자를 첨가하는 경우 합성된 파티클이 Cu(OH)₂ 구조체로부터 CuO 결정구조로 완전히 전환되지 않은 상태에서도 안정적으로 존재할 수 있음을 확인하였다. 즉 SF 분자가 나노파티클의 형태학적 구조뿐만 아니라 결정구조의 형성과정에도 영향을 끼치는 것으로 판명되었다. 그리고 SF/CuO 나노파티클의 결정입자들이 전구체 용액의 SF 분자의 존재에 의해 순수한 CuO 나노파티클(SF0)의 11.9 nm보다 작은 너비의 나노막대로 표면 프랙탈을 형성하며 응집되고 이 나노막대들이 나란히 배열되어 있는 형태로 SF/CuO 나노파티클이 형성되었음을 HRTEM과 SAXS 분석 결과를 통해 파악할 수 있었다.

반응시간별 SF/CuO 나노파티클의 형성 과정을 살펴본 결과, 반응초기 SF 첨가량과 관계없이 가늘고 긴 섬유 형태의 구조를 가지며 반응이 진행됨에 따라 섬유 형태의 파티클이 SF의 첨가량에 따라 실 또는 잎과 같은 형태 및 렌즈 모양의 형태를 형성하는 것으로 나타났다. 반응 초기 전구체 용액 내의 아세트산 구리 수용액에 의한 Cu₂(OH)₃(CH₃COO) 구조 형성에 SF 분자는 거의 영향을 미치지 않고, 알칼리 조건에 의해 형성된 Cu(OH)₄²⁻이온과의 상호작용을 통해 CuO 결정입자로의 전환에 영향을 미침을 알 수 있었다. 그리고 SF 분자는 OH⁻와도 상호작용하여 CuO 결정입자들 간의 배향성 부착에 영향을 끼치는 것을 결정입자 결정면의 표면에너지의 관점에서 고찰하였다. 최종적으로 나노막대간의 자기조립을 통해 SF/CuO 나노파티클을 형성할 때에도 SF와 CuO 결정의 상호작용은 나노막대들의 자기조립이 치밀하게 이루어지지 못하도록 하는 역할을 할 것으로 생각된다.

SF/CuO 나노파티클의 광학 특성 및 표면 특성을 분석한 결과 나노

파티클 간의 밴드갭 에너지는 SF 함량에 관계없이 유사한 값을 가지는 것으로 나타났으며 나노파티클의 표면 전하는 SF 함유 유무에 따라 중성 pH에서 서로 반대되는 표면 전하를 가지는 것으로 나타났다. 그리고 SF가 첨가된 파티클의 표면에 SF가 존재함을 XPS 분석 결과를 통해 확인하고 그 함량을 계산하였다.

SF/CuO 나노파티클의 광촉매 성능은 쿡고 레드와 메틸렌 블루를 사용하여 다양한 양의 SF 분자가 포함된 CuO 나노파티클의 광분해능 평가를 통해 이루어졌다. 전반적으로 전구체 용액에 SF 수용액을 첨가하여 제조한 SF/CuO 나노파티클의 광분해능은 SF 분자가 포함되지 않은 순수한 CuO 나노파티클(SF0)에 비해 높은 광분해 성능을 보이는 것으로 나타났으며 다른 연구에서 보고한 CuO 나노파티클의 광분해능과 비교하여 그 우수성을 확인하였다. 이러한 SF 함유 CuO 나노파티클의 광분해능에 영향을 미치는 파티클의 구조 특성 및 성질에 대해 종합적으로 고찰하여 SF0.1, SF0.5, SF1.0 나노파티클의 경우 안정된 CuO 결정구조를 형성하면서도 제타 사이즈가 작은 SF/CuO 파티클이 만들어져 표면의 CuO 함량이 낮아짐에도 불구하고 전체적인 광분해능이 우수해지는 것이라는 결론을 도출하였다.

결론적으로 습식화합법을 이용하여 CuO 나노파티클을 합성하는데 전구체 용액에 SDS를 첨가함으로써 반응시간을 5~10배 이상 줄일 수 있었으며 또한 템플릿 역할을 할 수 있는 SF 분자를 첨가하여 반응 과정에서 CuO 결정입자간 상호작용에 영향을 줌으로써 다양한 형태학적 구조의 나노파티클을 제조할 수 있었다. SF/CuO 나노파티클의 응용분야로서는 우수한 광촉매로서의 성능이 확인되었으므로 광분해물질로 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 더욱이 SF/CuO 나노파티클의 미세구조를 제어할 수 있는 합성 방법을 개발한다면 광분해물질로서의 응용 극대화뿐

만 아니라 다른 분야로의 응용도 가능할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] M.B. Gawande, A. Goswami, F.-X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril and R.S. Varma, Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Review Catalysis, *Chemical Reviews*, **116**, 3722–3811 (2016).
- [2] M. Amde, J.F. Liu, Z.Q. Tan and D. Bekana, Transformation and bioavailability of metal oxide nanoparticles in aquatic and terrestrial environments. A review, *Environmental Pollution*, **230**, 250–267 (2017).
- [3] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L.V. Elst and R.N. Muller, Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications, *Chemical Reviews*, **108**, 2064–2110 (2008).
- [4] L. Goswami, K.H. Kim, A. Deep, P. Das, S.S. Bhattacharya, S. Kumar and A.A. Adelodun, Engineered nano particles: Nature, behavior, and effect on the environment, *Journal of Environmental Management*, **196**, 297–315 (2017).
- [5] D. Wang and D. Astruc, The recent development of efficient Earth-abundant transition-metal nanocatalysts, *Chemical Society Reviews*, **46**, 816–854 (2017).
- [6] M. Konsolakis, The role of Copper-Ceria interactions in catalysis science: Recent theoretical and experimental advances, *Applied Catalysis B-Environmental*, **198**, 49–66 (2016).
- [7] A. Elmhamdi, R. Castaneda, A. Kubacka, L. Pascual, K. Nandi and

- A. Martinez-Arias, Characterization and catalytic properties of CuO/CeO₂/MgAl₂O₄ for preferential oxidation of CO in H₂-rich streams, *Applied Catalysis B-Environmental*, **188**, 292–304 (2016).
- [8] P. Sudarsanam, B. Hillary, B. Malleshham, B.G. Rao, M.H. Amin, A. Nafady, A.M. Alsalme, B.M. Reddy and S.K. Bhargave, Designing CuO_x Nanoparticle-Decorated CeO₂ Nanocubes for Catalytic Soot Oxidation: Role of the Nanointerface in the Catalytic Performance of Heterostructured Nanomaterials, *Langmuir*, **32**, 2208–2215 (2016).
- [9] S. Meghana, P. Kabra, S. Chakraborty and N. Padmavathy, Understanding the pathway of antibacterial activity of copper oxide nanoparticles, *Rsc Advances*, **5**, 12293–12299 (2015).
- [10] K. Varaprasad, G.M. Raghavendra, T. Jayaramudu and J. Seo, Nano zinc oxide-sodium alginate antibacterial cellulose fibres, *Carbohydrate Polymers*, **135**, 349–355 (2016).
- [11] G.H. Wu, R.Y. Li, Z.J. Li, J.K. Liu, Z.G. Gu and G.L. Wang, N-doped graphene/graphite composite as a conductive agent-free anode material for lithium ion batteries with greatly enhanced electrochemical performance, *Electrochimica Acta*, **171**, 156–164 (2015).
- [12] R. Rooydell, S. Brahma, R.C. Wang, M.R. Modaberi, F. Ebrahimzadeh and C.P. Liu, Cu doped ZnO nanorods with controllable Cu content by using single metal organic precursors and their photocatalytic and luminescence properties, *Journal of Alloys and Compounds*, **691**, 936–945 (2017).
- [13] J. Choi, H. Oh, S.W. Han, S. Ahn, J. Noh and J.B. Park, Preparation and characterization of graphene oxide supported Cu,

Cu₂O, and CuO nanocomposites and their high photocatalytic activity for organic dye molecule, *Current Applied Physics*, **17**, 137–145 (2017).

[14] J.M. Hong, J. Li and Y.H. Ni, Urchin-like CuO microspheres: Synthesis, characterization, and properties, *Journal of Alloys and Compounds*, **481**, 610–615 (2009).

[15] D.P. Li, K. Dai, J.L. Lv, L.H. Lu, C.H. Liang and G.P. Zhu, Facile and large scale synthesis of novel Cu₂O octahedral crystals with efficient visible light photocatalytic activity, *Materials Letters*, **150**, 48–51 (2015).

[16] J.T. Feng, Y.H. Hou, X.Y. Wang, W.L. Quan, J.M. Zhang, Y.C. Wang and L.C. Li, In-depth study on adsorption and photocatalytic performance of novel reduced graphene oxide-ZnFe₂O₄-polyaniline composites, *Journal of Alloys and Compounds*, **681**, 157–166 (2016).

[17] S.B. Wang, X.Q. Wang, H.L. Zhang and W.B. Zhang, Hollow CuO microspheres with open nanoholes: Fabrication and photocatalytic properties, *Journal of Alloys and Compounds*, **685**, 22–27 (2016).

[18] M.U.A. Prathap, B. Kaur and R. Srivastava, Hydrothermal synthesis of CuO micro-/nanostructures and their applications in the oxidative degradation of methylene blue and non-enzymatic sensing of glucose/H₂O₂, *Journal of Colloid and Interface Science*, **370**, 144–154 (2012).

[19] D.W. Su, X.Q. Xie, S.X. Dou and G.X. Wang, CuO single crystal with exposed {001} facets-A highly efficient material for gas sensing and Li-ion battery applications, *Scientific Reports*, **4**, 5753–5761

(2014).

- [20] J. Zhang, H.J. Feng, Q. Qin, G.F. Zhang, Y.X. Cui, Z.Z. Chai and W.J. Zheng, Interior design of three-dimensional CuO ordered architectures with enhanced performance for supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 6357–6367 (2016).
- [21] X.X. Xu, H. Yang and Y.N. Liu, Self-assembled structures of CuO primary crystals synthesized from $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-NaOH}$ aqueous systems, *Crystengcomm*, **14**, 5289–5298 (2012).
- [22] X. Fei, Z.Z. Shao and X. Chen, Synthesis of hierarchical three-dimensional copper oxide nanostructures through a biomineralization-inspired approach, *Nanoscale*, **5**, 7991–7997 (2013).
- [23] S. Konar, H. Kalita, N. Puvvada, S. Tantubay, M.K. Mahto, S. Biswas and A. Pathak, Shape-dependent catalytic activity of CuO nanostructures, *Journal of Catalysis*, **336**, 11–22 (2016).
- [24] S. Kumar, C.M.A. Parlett, M.A. Isaacs, D.V. Jowett, R.E. Douthwaite, M.C.R. Cockett and A.F. Lee, Facile synthesis of hierarchical Cu₂O nanocubes as visible light photocatalysts, *Applied Catalysis B-Environmental*, **189**, 226–232 (2016).
- [25] A.K. Sasmal, S. Dutta and T. Pal, A ternary Cu₂O-Cu-CuO nanocomposite: a catalyst with intriguing activity, *Dalton Transactions*, **45**, 3139–3150 (2016).
- [26] A.B. Rezaie, M. Montazer, M.M. Rad, Biosynthesis of nano cupric oxide on cotton using *Seidlitzia rosmarinus* ashes utilizing bio, photo, acid sensing and leaching properties, *Carbohydrate Polymers*, **177**, 1–12 (2017).

- [27] G. Cheloni, E. Marti, V.I. Slaveykova, Interactive effects of copper oxide nanoparticles and light to green alga *Chlamydomonas reinhardtii*, *Aquatic Toxicology*, **170**, 120–128 (2016).
- [28] Y. Song, X. Li, C. Wei, J. Fu, F. Xu, H. Tan, J. Tang and L. Wang, A green strategy to prepare metal oxide superstructure from metal–organic frameworks, *Scientific Reports*, **5**, 8401–8408 (2015).
- [29] Z.B. Huang, D.H. Yan, M. Yang, X.M. Liao, Y.Q. Kang, G.F. Yin, Y.D. Yao and B.Q. Hao, Preparation and characterization of the biomineralized zinc oxide particles in spider silk peptides, *Journal of Colloid and Interface Science*, **325**, 356–362 (2008).
- [30] F. Duman, I. Ocsoy and F.O. Kup, Chamomile flower extract-directed CuO nanoparticle formation for its antioxidant and DNA cleavage properties, *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, **60**, 333–338 (2016).
- [31] D.H. Yan, G.F. Yin, Z.B. Huang, M. Yang, X.M. Liao, Y.Q. Kang, Y.D. Yao, B.Q. Hao and D. Han, Characterization and Bacterial Response of Zinc Oxide Particles Prepared by a Biomineralization Process, *Journal of Physical Chemistry B*, **113**, 6047–6053 (2009).
- [32] M.A. Nguyen, N.M. Bedford, Y. Ren, E.M. Zahran, R.C. Goodin, F.F. Chagani, L.G. Bachas and M.R. Knecht, Direct Synthetic Control over the Size, Composition, and Photocatalytic Activity of Octahedral Copper Oxide Materials: Correlation Between Surface Structure and Catalytic Functionality, *Acs Applied Materials & Interfaces*, **7**, 13238–13250 (2015).
- [33] Y. Xu, H. Wang, Y.F. Yu, L. Tian, W.W. Zhao and B. Zhang,

Cu₂O Nanocrystals: Surfactant-Free Room-Temperature Morphology-Modulated Synthesis and Shape-Dependent Heterogeneous Organic Catalytic Activities, *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 15288–15296 (2011).

[34] Y.H. Liang, L. Shang, T. Bian, C. Zhou, D.H. Zhang, H.J. Yu, H.T. Xu, Z. Shi, T.R. Zhang, L.Z. Wu and C.H. Tung, Shape-controlled synthesis of polyhedral 50-facet Cu₂O microcrystals with high-index facets, *Crystengcomm*, **14**, 4431–4436 (2012).

[35] X. Sang, J. Zhang, T. Wu, B. Zhang, X. Ma, L. Peng, B. Han, X. Kang, C. Liu and G. Yang, Room-temperature synthesis of mesoporous CuO and its catalytic activity for cyclohexene oxidation, *RSC Advances*, **5**, 67168–67174 (2015).

[36] C. Cheng, Z.Z. Shao and F. Vollrath, Silk fibroin-regulated crystallization of calcium carbonate, *Advanced Functional Materials*, **18**, 2172–2179 (2008).

[37] X. Fei, M.H. Jia, X. Du, Y.H. Yang, R. Zhang, Z.Z. Shao, X. Zhao and X. Chen, Green Synthesis of Silk Fibroin-Silver Nanoparticle Composites with Effective Antibacterial and Biofilm-Disrupting Properties, *Biomacromolecules*, **14**, 4483–4488 (2013).

[38] W. Sheng, G. Zhu, D.L. Kaplan, C. Cao, H. Zhu and Q. Lu, Silk-regulated hierarchical hollow magnetite/carbon nanocomposite spheroids for lithium-ion battery anodes, *Nanotechnology*, **26**, 115603–115609 (2015).

[39] X. Fei, Z. Shao and X. Chen, Hematite nanostructures

synthesized by a silk fibroin-assisted hydrothermal method, *Journal of Materials Chemistry B*, **1**, 213–220 (2013).

[40] X. Fei, W. Li, Z. Shao, S. Seeger, D. Zhao and X. Chen, Protein Biomaterialized Nanoporous Inorganic Mesocrystals with Tunable Hierarchical Nanostructures, *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 15781–15786 (2014).

[41] W.Q. Sheng, J. Liu, S.S. Liu, Q. Lu, D.L. Kaplan and H.S. Zhu, One-step synthesis of biocompatible magnetite/silk fibroin core-shell nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry B*, **2**, 7394–7402 (2014).

[42] M. Deng, Z.B. Huang, Y.W. Zou, G.F. Yin, J. Liu and J.W. Gu, Fabrication and neuron cytocompatibility of iron oxide nanoparticles coated with silk-fibroin peptides, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, **116**, 465–471 (2014).

[43] D.H. Yan, G.F. Yin, Z.B. Huang, L. Li, X.M. Liao, X.C. Chen, Y.D. Yao and B.Q. Hao, Cellular Compatibility of Biomaterialized ZnO Nanoparticles Based on Prokaryotic and Eukaryotic Systems, *Langmuir*, **27**, 13206–13211 (2011).

[44] J. Li, F.L. Kwong, J.T. Zhu, D.H.L. Ng, Synthesis of Biomimetic ZnO Nanostructures by Using the Cetyltrimethylammonium Bromide Modified Silk Templates, *Journal of the American Ceramic Society*, **93**, 3726–3731 (2010).

[45] M.G. Zhao, Z.L. Li, Z.Q. Han, K. Wang, Y. Zhou, J.Y. Huang and Z.Z. Ye, Synthesis of mesoporous multiwall ZnO nanotubes by replicating silk and application for enzymatic biosensor, *Biosensors & Bioelectronics*, **49**, 318–322 (2013).

- [46] Y.W. Zou, Z.B. Huang, Y. Wang, X.M. Liao, G.F. Yin and J.W. Gu, Synthesis and cellular compatibility of Co-doped ZnO particles in silk-fibroin peptides, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, **102**, 29-36 (2013).
- [47] Y. Wang, X.M. Liao, Z.B. Huang, G.F. Yin, J.W. Gu, and Y.D. Yao, Preparation and characterization of Ni-doped ZnO particles via a bioassisted process, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **372**, 165-171 (2010).
- [48] J. Liu, M. Deng, Z.B. Huang, G.F. Yin, X.M. Liao and J.W. Gu, Preparation of ZnFe_2O_4 nanoparticles in the template of silk-fibroin peptide and their neuro-cytocompatibility in PC12 cells, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, **107**, 19-26 (2013).
- [49] P. Gerstel, R.C. Hoffmann, P. Lipowsky, L.P.H. Jeurgens, J. Bill and F. Aldinger, Mineralization from aqueous solutions of zinc salts directed by amino acids and peptides, *Chemistry of Materials*, **18**, 179-186 (2006).
- [50] W.C. Sheets, E. Mugnier, A. Barnabe, T.J. Marks and K.R. Poeppelmeier, Hydrothermal synthesis of delafossite-type oxides, *Chemistry of Materials*, **18**, 7-20 (2006).
- [51] S. Iravani, Green synthesis of metal nanoparticles using plants, *Green Chemistry*, **13**, 2638-2650 (2011).
- [52] Q.B. Zhang, K.L. Zhang, D.G. Xu, G.C. Yang, H. Huang, F.D. Nie, C.M. Liu and S.H. Yang, CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications, *Progress in Materials Science*, **60**, 208-337 (2014).

- [53] X. Wang, J. Yang, L.X. Shi and M.Z. Gao, Surfactant-free Synthesis of CuO with Controllable Morphologies and Enhanced Photocatalytic Property, *Nanoscale Research Letters*, **11**, 125–131 (2016).
- [54] M.P. Neupane, Y.K. Kim, I.S. Park, K.A. Kim, M.H. Lee and T.S. Bae, Temperature driven morphological changes of hydrothermally prepared copper oxide nanoparticles, *Surface and Interface Analysis*, **41**, 259–263 (2009).
- [55] C. Yang, X.T. Su, F. Xiao, J.K. Jian and J.D. Wang, Gas sensing properties of CuO nanorods synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method, *Sensors and Actuators B-Chemical*, **158**, 299–303 (2011).
- [56] B. Boury and S. Plumejeau, Metal oxides and polysaccharides: an efficient hybrid association for materials chemistry, *Green Chemistry*, **17**, 72–88 (2015).
- [57] K.B. Zhou, R.P. Wang, B.Q. Xu and Y.D. Li, Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes, *Nanotechnology*, **17**, 3939–3943 (2006).
- [58] D.P. Singh, A.K. Ojha and O.N. Srivastava, Synthesis of Different Cu(OH)₂ and CuO (Nanowires, Rectangles, Seed-, Belt-, and Sheetlike) Nanostructures by Simple Wet Chemical Route, *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 3409–3418 (2009).
- [59] M.P. Rao, S. Anandan, S. Suresh, A.M. Asiri and J.J. Wu, Surfactant Assisted Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in the Presence of

Visible Light, *Energy and Environment Focus*, **4**, 250–255 (2015).

[60] G. Bozkurt, A. Bayrakceken and A.K. Ozer, Synthesis and characterization of CuO at nanoscale, *Applied Surface Science*, **318**, 244–250 (2014).

[61] H. Siddiqui, M.S. Qureshi and F.Z. Haque, Surfactant assisted wet chemical synthesis of copper oxide (CuO) nanostructures and their spectroscopic analysis, *Optik*, **127**, 2740–2747 (2016).

[62] R. Xu, T. Xie, Y.G. Zhao and Y.D. Li, Single-crystal metal nanoplatelets: Cobalt, nickel, copper, and silver, *Crystal Growth & Design*, **7**, 1904–1911 (2007).

[63] M.Z. Hu, J.H. He and M.Q. Yang, Controlled Synthesis of Nanostructured Copper Oxides Through an Elaborate Solution Route, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **16**, 783–788 (2016).

[64] Y. Li, X.Y. Yang, J. Rooke, G. van Tendeloo and B.L. Su, Ultralong Cu(OH)₂ and CuO nanowire bundles: PEG200-directed crystal growth for enhanced photocatalytic performance, *Journal of Colloid and Interface Science*, **348**, 303–312 (2010).

[65] A.M. Motlatle, S.K. Pillai, M.R. Scriba and S.S. Ray, Chemical synthesis, characterization and evaluation of antimicrobial properties of Cu and its oxide nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, **18**, 312–321 (2016).

[66] Z.P. Zhang, H.P. Sun, X.Q. Shao, D.F. Li, H.D. Yu and M.Y. Han, Three-dimensionally oriented aggregation of a few hundred nanoparticles into monocrystalline architectures, *Advanced Materials*, **17**, 42–47 (2005).

- [67] J.P. Liu, X.T. Huang, Y.Y. Li, K.M. Sulieman, X. He and F.L. Sun, Self-assembled CuO monocrystalline nanoarchitectures with controlled dimensionality and morphology, *Crystal Growth Design*, **6**, 1690–1696 (2006).
- [68] Y.G. Li, B. Tan, and Y.Y. Wu, Ammonia-evaporation-induced synthetic method for metal (Cu, Zn, Cd, Ni) hydroxide/oxide nanostructures, *Chemistry of Materials*, **20**, 567–576 (2008).
- [69] L. Qiao, and M.T. Swihart, Solution-phase synthesis of transition metal oxide nanocrystals: Morphologies, formulae, and mechanisms, *Advances in Colloid and Interface Science*, **244**, 199–266 (2017).
- [70] G.F. Zou, H. Li, D.W. Zhang, K. Xiong, C. Dong and Y.T. Qian, Well-aligned arrays of CuO nanoplatelets, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 1632–1637 (2006).
- [71] A. Bhattacharjee, S. Begum, K. Neog and M. Ahmaruzzaman, Facile synthesis of 2D CuO nanoleaves for the catalytic elimination of hazardous and toxic dyes from aqueous phase: a sustainable approach, *Environmental Science and Pollution Research*, **23**, 11668–11676 (2016).
- [72] X. Wang, C. Liu, B.J. Zheng, Y.Q. Jiang, L. Zhang, Z.X. Xie and L.S. Zheng, Controlled synthesis of concave Cu₂O microcrystals enclosed by {hhl} high-index facets and enhanced catalytic activity, *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 282–287 (2013).
- [73] Y.B. Cao, J.M. Fan, L.Y. Bai, F.L. Yuan and Y.F. Chen, Morphology Evolution of Cu₂O from Octahedra to Hollow Structures, *Crystal Growth Design*, **10**, 232–236 (2010).

- [74] Y.Y. Jo, H. Kweon, D.W. Kim, M.K. Kim, S.G. Kim, J.Y. Kim, W.S. Chae, S.P. Hong, Y.H. Park, S. Lee and J.Y. Choi, Accelerated biodegradation of silk sutures through matrix metalloproteinase activation by incorporating 4-hexylresorcinol, *Scientific Reports*, **7**, 42441–42451 (2017).
- [75] C.C. Chuang, A. Prasannan, B.R. Huang, P.D. Hong and M.Y. Chiang, Simple Synthesis of Eco-Friendly Multifunctional Silk-Sericin Capped Zinc Oxide Nanorods and Their Potential for Fabrication of Hydrogen Sensors and UV Photodetectors, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 4002–4010 (2017).
- [76] P. Koley, M. Sakurai, T. Takei and M. Aono, Facile fabrication of silk protein sericin-mediated hierarchical hydroxyapatite-based bio-hybrid architectures: excellent adsorption of toxic heavy metals and hazardous dye from wastewater, *RSC Advances*, **6**, 86607–86616 (2016).
- [77] D.H. Deng, R. Tang, X.P. Liao and B. Shi, Using collagen fiber as a template to synthesize hierarchical mesoporous alumina fiber, *Langmuir*, **24**, 368–370 (2008).
- [78] D. Gottlieb, S.A. Morin, S. Jin and R.T. Raines, Self-assembled collagen-like peptide fibers as templates for metallic nanowires, *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 3865–3870 (2008).
- [79] W.A. McMaster, X.J. Wang and R.A. Caruso, Collagen-Templated Bioactive Titanium Dioxide Porous Networks for Drug Delivery, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 4717–4725 (2012).
- [80] S. Bhattacharya, A. Roychowdhury, V. Tiwari, A. Prasad, R.S.

- Ningthoujam, A.B. Patel, D. Das and S. Nayar, Effect of biomimetic templates on the magneto-structural properties of Fe_3O_4 nanoparticles, *RSC Advances*, **5**, 13777–13786 (2015).
- [81] F. Chekin, S.M. Vahdat and M.J. Asadi, Green synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles and its electrocatalytic behavior, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **89**, 816–822 (2016).
- [82] A.S.K. de Oliveira, A.P.F. Paulista, A.E.V. de Alencar and T.P. Braga, Gelatin Template Synthesis of Aluminum Oxide and/or Silicon Oxide Containing Micro/Mesopores Using the Proteic Sol-Gel Method, *Journal of Nanomaterials*, **2017**, 2504796 (2017).
- [83] T.A. Nguyen and S.W. Lee, Green synthesis of N-doped carbon modified iron oxides ($\text{N-Fe}_2\text{O}_3\text{@Carbon}$) using sustainable gelatin cross-linker for high performance Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, **248**, 37–45 (2017).
- [84] G.X. Chen, C.D. Qiao, Y. Wang and J.S. Yao, Synthesis of Magnetic Gelatin and Its Adsorption Property for Cr(VI) , *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 15576–15581 (2014).
- [85] Y.L. Zou, Y. Li, J.G. Li and W.J. Xie, Hydrothermal synthesis of momordica-like CuO nanostructures using egg white and their characterisation, *Chemical Papers*, **66**, 278–283 (2012).
- [86] C.M. Li, H.J. Jin, G.D. Botsaris and D.L. Kaplan, Silk apatite composites from electrospun fibers, *Journal of Materials Research*, **20**, 3374–3384 (2005).
- [87] M.J. Lee, J.B. Park, H.H. Kim, C.S. Ki, S.Y. Park, H.J. Kim and Y.H. Park, Surface coating of hydroxyapatite on silk nanofiber

through biomineralization using ten times concentrated simulated body fluid and the evaluation for bone regeneration, *Macromolecular Research*, **22**, 710–716 (2014).

[88] H.H. Kim, J.B. Park, M.J. Kang and Y.H. Park, Surface-modified silk hydrogel containing hydroxyapatite nanoparticle with hyaluronic acid-dopamine conjugate, *International Journal of Biological Macromolecules*, **70**, 516–522 (2014).

[89] E. Kharlampieva, V. Kozlovskaya, B. Wallet, V.V. Shevchenko, R.R. Naik, R. Vaia, D.L. Kaplan and V.V. Tsukruk, Co-cross-linking Silk Matrices with Silica Nanostructures for Robust Ultrathin Nanocomposites, *Acs Nano*, **4**, 7053–7063 (2010).

[90] H.L. Su, J. Han, Q. Dong, J. Xu, Y. Chen, Y. Gu, W.Q. Song and D. Zhang, In situ bioinspired synthesis of silver chloride nanocrystals on silk fibroin fibers, *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, **102**, 429–434 (2011).

[91] H.A. Currie, O. Deschaume, R.R. Naik, C.C. Perry and D.L. Kaplan, Genetically Engineered Chimeric Silk-Silver Binding Proteins, *Advanced Functional Materials*, **21**, 2889–2895 (2011).

[92] E. Kharlampieva, V. Kozlovskaya, R. Gunawidjaja, V.V. Shevchenko, R. Vaia, R.R. Naik, D.L. Kaplan, V.V. Tsukruk, Flexible Silk-Inorganic Nanocomposites: From Transparent to Highly Reflective, *Advanced Functional Materials*, **20**, 840–846 (2010).

[93] J. Xu, H.L. Su, J. Han, Y. Chen, W.Q. Song, Y. Gu, W.J. Moon and D. Zhang, In situ deposition of flower-like ZnO on silk fibroin fibers, *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, **108**,

235–238 (2012).

[94] J. Han, H.L. Su, J. Xu, W.Q. Song, Y. Gu, Y. Chen, W.J. Moon and D. Zhang, Silk-mediated synthesis and modification of photoluminescent ZnO nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, **14**, 726–735 (2012).

[95] S. Khanjani, A. Morsali and S.W. Joo, In situ formation deposited ZnO nanoparticles on silk fabrics under ultrasound irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, **20**, 734–739 (2013).

[96] Y.W. Zou, Z.B. Huang, M. Deng, G.F. Yin, X.C. Chen, J. Liu, Y. Wang, L. Yan and J.W. Gu, Synthesis and neuro-cytocompatibility of magnetic Zn-ferrite nanorods via peptide-assisted process, *Journal of Colloid and Interface Science*, **408**, 6–12 (2013).

[97] H.Y. Zhang, X.L. Ma, C.B. Cao, M.N. Wang and Y.Q. Zhu, Multifunctional iron oxide/silk-fibroin (Fe_3O_4 -SF) composite microspheres for the delivery of cancer therapeutics, *RSC Advances*, **4**, 41572–41577 (2014).

[98] P. Koley, M. Sakurai and M. Aono, Controlled Fabrication of Silk Protein Sericin Mediated Hierarchical Hybrid Flowers and Their Excellent Adsorption Capability of Heavy Metal Ions of Pb(II), Cd(II) and Hg(II), *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 2380–2392 (2016).

[99] G. Tao, L.N. Liu, Y.J. Wang, H.P. Chang, P. Zhao, H. Zuo and H.W. He, Characterization of Silver Nanoparticle In Situ Synthesis on Porous Sericin Gel for Antibacterial Application, *Journal of Nanomaterials*, **2016**, 9505704 (2016).

[100] P. Aramwit, N. Bang, J. Ratanavaraporn and S. Ekgasit, Green

synthesis of silk sericin-capped silver nanoparticles and their potent anti-bacterial activity, *Nanoscale Research Letters*, **9**, 79–85 (2014).

[101] G.R. Nair, S.K. Samdarshi and B. Boury, Surface Mineralization of Cellulose by Metal Chloride – an Original Pathway for the Synthesis of Hierarchical Urchin and Needle Carpetlike TiO_2 Superstructures, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 5303–5310 (2013).

[102] S. Chen, B. Zhou, W. Hu, W. Zhang, N. Yin and H. Wang, Polyol mediated synthesis of ZnO nanoparticles templated by bacterial cellulose, *Carbohydrate Polymers*, **92**, 1953–1959 (2013).

[103] S.L. Liu, H.Z. Hu, J.P. Zhou and L.N. Zhang, Cellulose scaffolds modulated synthesis of Co_3O_4 nanocrystals: preparation, characterization and properties, *Cellulose*, **18**, 1273–1283 (2011).

[104] C.R. Li, S.X. Shu, R. Chen, B.Y. Chen and W.J. Dong, Functionalization of electrospun nanofibers of natural cotton cellulose by cerium dioxide nanoparticles for ultraviolet protection, *Journal of Applied Polymer Science*, **130**, 1524–1529 (2013).

[105] F. Di Renzo, R. Valentin, M. Boissiere, A. Tournette, G. Sparapano, K. Molvinger, J.M. Devoisselle, C. Gerardin and F. Quignard, Hierarchical macroporosity induced by constrained syneresis in core-shell polysaccharide composites, *Chemistry of Materials*, **17**, 4693–4699 (2005).

[106] R. Horga, F. Di Renzo and F. Quignard, Ionotropic alginate aerogels as precursors of dispersed oxide phases, *Applied Catalysis A-General*, **325**, 251–255 (2007).

- [107] R.M. Liu, J.Z. Yin, W. Du, F. Gao, Y.Z. Fan and Q.Y. Lu, Monodisperse CuO Hard and Hollow Nanospheres as Visible-Light Photocatalysts, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 1358–1362 (2013).
- [108] S. Behar, P. Gonzalez, P. Agulhon, F. Quignard and D. Swierczynski, New synthesis of nanosized Cu–Mn spinels as efficient oxidation catalysts, *Catalysis Today*, **189**, 35–41 (2012).
- [109] H.V. Fajardo, A.O. Martins, R.M. de Almeida, L.K. Noda, L.F.D. Probst, N.L.V. Carreno and A. Valentini, Synthesis of mesoporous Al₂O₃ microspheres using the biopolymer chitosan as a template: A novel active catalyst system for CO₂ reforming of methane, *Materials Letters*, **59**, 3963–3967 (2005).
- [110] A. El Kadib, K. Molvinger, T. Cacciaguerra, M. Bousmina and D. Brunel, Chitosan templated synthesis of porous metal oxide microspheres with filamentary nanostructures, *Microporous and Mesoporous Materials*, **142**, 301–307 (2011).
- [111] J. Matos, P. Atienzar, H. Garcia and J.C. Hernandez–Garrido, Nanocrystalline carbon–TiO₂ hybrid hollow spheres as possible electrodes for solar cells, *Carbon*, **53**, 169–181 (2013).
- [112] D.S. Vicentini, A. Smania, M.C.M. Laranjeira, Chitosan/poly (vinyl alcohol) films containing ZnO nanoparticles and plasticizers, *Materials Science & Engineering C–Materials for Biological Applications*, **30**, 503–508 (2010).
- [113] A. Sachse, V. Hulea, K.L. Kostov, N. Marcotte, M.Y. Boltoeva, E. Belamie and B. Alonso, Efficient mesoporous silica–titania catalysts

from colloidal self-assembly, *Chemical Communications*, **48**, 10648–10650 (2012).

[114] Y.Y. Kim, C. Neudeck and D. Walsh, Biopolymer templating as synthetic route to functional metal oxide nanoparticles and porous sponges, *Polymer Chemistry*, **1**, 272–275 (2010).

[115] G.L. Drisko, V. Luca, E. Sizgek, N. Scales and R.A. Caruso, Template Synthesis and Adsorption Properties of Hierarchically Porous Zirconium Titanium Oxides, *Langmuir*, **25**, 5286–5293 (2009).

[116] L.V. Kabaivanova, G.E. Chernev, I.M.M. Salvado and M.H.V. Fernandes, Silica-carrageenan hybrids used for cell immobilization realizing high-temperature degradation of nitrile substrates, *Central European Journal of Chemistry*, **9**, 232–239 (2011).

[117] Z.H. Ibupoto, K. Khun, M. Eriksson, M. AlSalhi, M. Atif, A. Ansari and M. Willander, Hydrothermal Growth of Vertically Aligned ZnO Nanorods Using a Biocomposite Seed Layer of ZnO Nanoparticles, *Materials*, **6**, 3584–3597 (2013).

[118] A. Fujishima and K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at A Semiconductor Electrode, *Nature*, **238**, 37–38 (1972).

[119] G. Panthi, M. Park, H.Y. Kim, S.Y. Lee and S.J. Park, Electrospun ZnO hybrid nanofibers for photodegradation of wastewater containing organic dyes: A review, *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, **21**, 26–35 (2015).

[120] H.Y. Jing, T. Wen, C.M. Fan, G.Q. Gao, S.L. Zhong and A.W. Xu, Efficient adsorption/photodegradation of organic pollutants from aqueous systems using Cu₂O nanocrystals as a novel integrated

photocatalytic adsorbent, *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 14563–14570 (2014).

[121] R. Rajesh, S.S. Iyer, J. Ezhilan, S.S. Kumar and R. Venkatesan, Graphene oxide supported copper oxide nanoneedles: An efficient hybrid material for removal of toxic azo dyes, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **166**, 49–55 (2016).

[122] N.S. Sanjini, B. Winston and S. Velmathi, Effect of Precursors on the Synthesis of CuO Nanoparticles Under Microwave for Photocatalytic Activity Towards Methylene Blue and Rhodamine B Dyes, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **17**, 495–501 (2017).

[123] N. Puvvada, P.K. Panigrahi, D. Mandal and A. Pathak, Shape dependent peroxidase mimetic activity towards oxidation of pyrogallol by H_2O_2 , *RSC Advances*, **2**, 3270–3273 (2012).

[124] A.S. Patil, G.M. Lohar and V.J. Fulari, Structural, morphological, optical and photoelectrochemical cell properties of copper oxide using modified SILAR method, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, **27**, 9550–9557 (2016).

[125] Y. Cudennec and A. Lecerf, The transformation of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ into CuO, revisited, *Solid State Sciences*, **5**, 1471–1474 (2003).

[126] J. Demel, A. Zhigunov, I. Jirka, M. Klementova and K.M. Lang, Facile synthesis of CuO nanosheets via the controlled delamination of layered copper hydroxide acetate, *Journal of Colloid and Interface Science*, **452**, 174–179 (2015).

[127] V.S. Sousa and M.R. Teixeira, Aggregation kinetics and surface charge of CuO nanoparticles: the influence of pH, ionic strength and

- humic acids, *Environmental Chemistry*, **10**, 313–322 (2013).
- [128] H. Jiao and K. Zhao, Novel 3D Biscuit-like CuO Fabricated via a Simple Thermal Decomposition Process, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal–Organic, and Nano–Metal Chemistry, **46**, 1053–1058 (2016).
- [129] R. Gusain, P. Kumar, O.P. Sharma, S.L. Jain and O.P. Khatri, Reduced graphene oxide–CuO nanocomposites for photocatalytic conversion of CO₂ into methanol under visible light irradiation, *Applied Catalysis B–Environmental*, **181**, 352–362 (2016).
- [130] A. Pramanik, S. Maiti and S. Mahanty, Reduced graphene oxide anchored Cu(OH)₂ as a high performance electrochemical supercapacitor, *Dalton Transactions*, **44**, 14604–14612 (2015).
- [131] X. Wang, G. Jia, Y. Yu, Y. Gao, W. Zhang, H. Wang, Z. Cao and J. Liu, A New Homogeneous Electrocatalyst for Electrochemical Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate, *Quimica Nova*, **38**, 298–302 (2015).
- [132] S.X. dos Santos and E.T.G. Cavaleiro, Using of a Graphite–Polyurethane Composite Electrode Modified with a Schiff Base as a Bio-Inspired Sensor in the Dopamine Determination, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **25**, 1071–1077 (2014).
- [133] B.K. Ostafiychuk, V.I. Mandzyuk, Y.O. Kulyk, and N.I. Nagirna, SAXS investigation of nanoporous structure of thermal-modified carbon materials, *Nanoscale Research Letters*, **9**, 160–165 (2014).
- [134] W.J. Wang, N.S. Murthy, H.G. Chae and S. Kumar, Small-Angle X-Ray Scattering Investigation of Carbon Nanotube-Reinforced

Polyacrylonitrile Fibers During Deformation, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **47**, 2394–2409 (2009).

[135] M. Takenaka, Analysis of structures of rubber–filler systems with combined scattering methods, *Polymer Journal*, **45**, 10–19 (2013).

[136] B.Y. Venhryn, Grygorchak, II, Y.O. Kulyk, S.I. Mudry, V.V. Strelchuk, S.I. Budzulyak, G.I. Dovbeshko and O.M. Fesenko, Fe^{2+} – and Er^{2+} –intercalative modification of porous and electron structure of activated carbon and its influence on supercapacitor parameters, *Material Science*, **32**, 272–280 (2014).

[137] T. Li, A.J. Senesi and B. Lee, Small Angle X-ray Scattering for Nanoparticle Research, *Chemical Reviews*, **116**, 11128–11180 (2016).

[138] D.P. Dubal, G.S. Gund, R. Holze, H.S. Jadhav, C.D. Lokhande and C.J. Park, Surfactant–assisted morphological tuning of hierarchical CuO thin films for electrochemical supercapacitors, *Dalton Transactions*, **42**, 6459–6467 (2013).

[139] D.W. Song, S.H. Kim, H.H. Kim, K.H. Lee, C.S. Ki and Y.H. Park, Multi–biofunction of antimicrobial peptide–immobilized silk fibroin nanofiber membrane: Implications for wound healing, *Acta Biomaterialia*, **39**, 146–155 (2016).

[140] S.L. Xiao, Z.J. Wang, H. Ma, H.J. Yang and W.L. Xu, Effective removal of dyes from aqueous solution using ultrafine silk fibroin powder, *Advanced Powder Technology*, **25**, 574–581 (2014).

[141] Y.X. Zhang, M. Huang, F. Li and Z.Q. Wen, Controlled Synthesis of Hierarchical CuO Nanostructures for Electrochemical Capacitor Electrodes, *International Journal of Electrochemical Science*,

8, 8645–8661 (2013).

[142] S.J. Xu, L. Yong and P.Y. Wu, One-Pot, Green, Rapid Synthesis of Flowerlike Gold Nanoparticles/Reduced Graphene Oxide Composite with Regenerated Silk Fibroin As Efficient Oxygen Reduction Electrocatalysts, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 654–662 (2013).

[143] X.L. Wu, J. Hou, M.Z. Li, J.N. Wang, D.L. Kaplan and S.Z. Lu, Sodium dodecyl sulfate-induced rapid gelation of silk fibroin, *Acta Biomaterialia*, **8**, 2185–2192 (2012).

[144] Y.F. Lim, J.J. Choi and T. Hanrath, Facile Synthesis of Colloidal CuO Nanocrystals for Light-Harvesting Applications, *Journal of Nanomaterials*, **2012**, 393160 (2012).

[145] Y. Zhao, J. Zhao, Y. Li, D. Ma, S. Hou, L. Li, X. Hao and Z. Wang, Room temperature synthesis of 2D CuO nanoleaves in aqueous solution, *Nanotechnology*, **22**, 115604–115612 (2011).

[146] B. Zhao, P. Liu, H. Zhuang, Z. Jiao, T. Fang, W.W. Xu, B. Lu and Y. Jiang, Hierarchical self-assembly of microscale leaf-like CuO on graphene sheets for high-performance electrochemical capacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 367–373 (2013).

[147] M. Bitenc, P. Podbrscek, P. Dubcek, S. Bernstorff, G. Drazic, B. Orel and Z.C. Orel, The growth mechanism of zinc oxide and hydrozincite: a study using electron microscopies and in situ SAXS, *Crystengcomm*, **14**, 3080–3088 (2012).

[148] T. Li, S. Karwal, B. Aoun, H.Y. Zhao, Y. Ren, C.P. Canlas, J.W. Elam and R.E. Winans, Exploring Pore Formation of Atomic

Layer-Deposited Overlayers by in Situ Small- and Wide-Angle X-ray Scattering, *Chemistry of Materials*, **28**, 7082–7087 (2016).

[149] A.L. Schmitt, M.K. Mahanthappa, Polydispersity-driven shift in the lamellar mesophase composition window of PEO-PB-PEO triblock copolymers, *Soft Matter*, **8**, 2294–2303 (2012).

[150] G. Rogez, C. Massobrio, P. Rabu and M. Drillon, Layered hydroxide hybrid nanostructures: a route to multifunctionality, *Chemical Society Reviews*, **40**, 1031–1058 (2011).

[151] X.G. Zheng, T. Mori, K. Nishiyama, W. Higemoto, H. Yamada, K. Nishikubo and C.N. Xu, Antiferromagnetic transitions in polymorphous minerals of the natural cuprates atacamite and botallackite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, *Physical Review B*, **71**, 174404 (2005).

[152] S. Pillet, M. Souhassou, C. Lecomte, P. Rabu, M. Drillon and C. Massobrio, Electron density analysis of the layered antiferromagnetic compound $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$: Relationship with the magnetic interaction mechanism, *Physical Review B*, **73**, 115116 (2006).

[153] N. Masciocchi, E. Corradi, A. Sironi, G. Moretti, G. Minelli and P. Porta, Preparation, characterization, and *ab initio* X-ray powder diffraction study of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Solid State Chemistry*, **131**, 252–262 (1997).

[154] H. Xu, W. Wang, W. Zhu, L. Zhou and M. Ruan, Hierarchical-oriented attachment: From one-dimensional $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanowires to two-dimensional CuO nanoleaves, *Crystal Growth Design*, **7**, 2720–2724 (2007).

[155] S. Chatterjee, S. Chatterjee, B.P. Chatterjee and A.K. Guha,

Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, **299**, 146–152 (2007).

[156] D.K. Singh, S. Mohan, V. Kumar and S.H. Hasan, Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of adsorption behaviour of CNT/CuO nanocomposite for the removal of As(III) and As(V) from water, *RSC Advances*, **6**, 1218–1230 (2016).

[157] H.J. Yu, T.T. Wang, W. Dai, X.X. Li, X. Hu and N. Ma, Single and bicomponent anionic dyes adsorption equilibrium studies on magnolia-leaf-based porous carbons, *RSC Advances*, **5**, 63970–63977 (2015).

[158] L.G. Devi, S.G. Kumar, K.M. Reddy, Photo fenton like process $\text{Fe}^{3+}/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{UV}$ for the degradation of Di azo dye congo red using low iron concentration, *Central European Journal of Chemistry*, **7**, 468–477 (2009).

[159] R. Bacani, T.S. Martins, M.C.A. Fantini and D.G. Lamas, Structural studies of mesoporous $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ and $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\text{SiO}_2$ mixed oxides for catalytical applications, *Journal of Alloys and Compounds*, **671**, 396–402 (2016).

Abstract

CuO Nanoparticle Synthesized Using Silk Fibroin as a Template for Photocatalytic Degradation

Kim Jong Wook

Department of Biosystems & Biomaterials Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

CuO nanostructured particles were synthesized using silk fibroin (SF) as a template and investigated its structural properties, crystal structure formation mechanism and photocatalytic performance. The SF/CuO nanoparticles were fabricated via a wet chemical method using a precursor solution containing copper acetate, sodium dodecylsulfate(SDS), SF, and sodium hydroxide.

The effect of SF on the morphology and crystal structure of CuO nanoparticles was investigated by controlling the amount of SF solution in a precursor solution. In addition, the mechanism of SF/CuO nanoparticle formation was examined on a basis of formation

of CuO crystal structure with reaction times. The SDS, which was added in a precursor solution, could remarkably reduce the reaction time for fabricating the nanoparticles less than 18 hours of reaction time. As the amount of SF in a precursor solution increased, the morphological structure of the nanoparticles became shorter and wider. All SF/CuO nanoparticles were composed of monoclinic CuO crystal structure except SF1.5. In the case of large amount of SF contained SF1.5 particle, Cu(OH)₂ crystal structure coexisted with CuO crystal structure. Based on the morphological and crystal structure of SF/CuO nanoparticle during the reaction (0~12 hours reaction time), the role of SF molecules and the mechanism of nanoparticle formation were examined with respect to its morphological structure. In a precursor solution, SF molecules do not have large influence at a initial stage of the reaction. The SF molecules not only can act a slow conversion of Cu(OH)₄²⁻ into CuO crystal cluster through interaction under alkaline condition but also change the morphological structure of the nanoparticles affected by orientation attachment of CuO crystal clusters.

The performance of photocatalytic activity of the SF/CuO nanoparticles was evaluated through their adsorption and photodegradation behavior, using organic dyes, Congo Red and Methylene Blue. The photodegradation amount of SF containing nanoparticles for Congo Red and Methylene Blue were calculated to be 128 and 89 mg/g, respectively, and it showed higher than that of pure CuO nanoparticle(SF0, 109 mg/g for Cong Red and 69 mg/g for Methylene Blue). The photodegradation ability of the SF/CuO nanoparticles was explained on the basis of their structural characteristics and surface properties. It is expected that CuO nanoparticles synthesized using SF as a template can be applied as a

photocatalyst with an excellent performance by controlling the SF content in the nanoparticle which affects the CuO crystal structure.

keywords : Silk fibroin, Copper oxide (CuO), Nanoparticle, Wet-chemical method, Photodegradation

Student Number : 2009-30976